

Elektronenspinresonanz an niederdimensionalen und frustrierten magnetischen Systemen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Diplom-Physiker
Stephan Zimmermann

geboren am 02.05.1988 in Bautzen

Eingereicht am 28. Juni 2016

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Bernd Büchner
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Rüdiger Klingeler

Inhaltsverzeichnis

Abbildungen	vi
Abkürzungen	viii
Wichtige Formelzeichen	x
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Elektronenspinresonanz	3
2.1 Resonanzphänomen	3
2.2 Effektiver Spin-Hamilton-Operator	5
2.3 Spin-Bahn-Kopplung	6
2.4 Kristallfeldaufspaltung in 3d-Orbitalen	7
2.5 Wechselwirkungen	10
2.5.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung	10
2.5.2 Austauschkopplung	10
2.6 ESR-Spektrum	12
2.6.1 Resonanzfeld	14
2.6.2 g-Faktor	15
2.6.3 Linienform und -breite	16
3 Experimenteller Aufbau	18
3.1 X-Band-Spektrometer	18
3.1.1 Aufbau	18
3.1.2 Kalibrierung Suszeptibilität	19
3.2 Hochfeld-ESR	21
3.2.1 Aufbau	21
3.2.2 Mikrowellenquellen/-analysatoren	22
4 Quasieindimensionale Spinketten: $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$	24
4.1 Einleitung	24
4.2 Kristallstruktur und magnetische Kopplung	27
4.3 Magnetisierungsmessungen	30
4.4 Elektronenspinresonanz	31

4.4.1	X-Band-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$	31
4.4.2	Hochfeld-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$	36
4.4.3	$\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$	39
4.5	Diskussion	42
5	Graphen mit induzierten Fehlstellen	47
5.1	Einleitung	47
5.2	Probenherstellung und Charakterisierung mit STM/STS	50
5.2.1	Kalibrierung auf HOPG	50
5.2.2	Fehlstellen in Graphen	52
5.3	Elektronenspinresonanz	54
5.3.1	Linienform und Anisotropie	54
5.3.2	Temperaturabhängigkeit	56
5.4	Diskussion	60
6	Magnetisch dotierte topologische Isolatoren: $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$	62
6.1	Einleitung	62
6.2	Magnetisierungsmessungen	66
6.3	Elektrischer Transport	68
6.4	Elektronenspinresonanz	72
6.5	Diskussion	77
7	Frustrierte Magnete	80
7.1	Einleitung	80
7.2	CoAl_2O_4	82
7.2.1	Kristallstruktur und magnetische Eigenschaften	82
7.2.2	Elektronenspinresonanz	88
7.2.3	Kern- und Myonenspinresonanz	94
7.2.4	Diskussion	98
7.3	Swedenborgite	102
7.3.1	Überblick YBaCo_4O_7	102
7.3.2	Magnetische Resonanz an $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$	107
7.3.3	HF-Elektronenspinresonanz an $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$	111
7.3.4	Diskussion	114
8	Zusammenfassung	116
	Literaturverzeichnis	119

Abbildungsverzeichnis

Grundlagen der Elektronenspinresonanz und experimenteller Aufbau	3
2.1.1 Zeeman-Aufspaltung für ein freies Elektron	4
2.4.1 Räumliche Darstellung der $3d$ -Orbitale	8
2.4.2 Schematische Darstellung der Kristallfeldaufspaltung der $3d$ -Orbitale . .	9
2.6.1 Beispielhaftes ESR-Spektrum	13
3.2.1 Schematischer Aufbau des Transmissionsprobenstabs	22
Quasieindimensionale Spinketten: $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$	24
4.1.1 Feldabhängigkeit der Resonanzverschiebung nach Brockmann u. a. [27] . .	26
4.2.1 Kristallstruktur	28
4.3.1 Magnetisierungsmessung: Temperaturabhängigkeit $\chi(T)$	30
4.4.1 X-Band-ESR: Winkelabhängigkeit $g(\alpha)$ und $\Delta H(\alpha)$ in a - c - und b - c -Ebene	32
4.4.2 X-Band-ESR: Winkelabhängigkeit $g(\alpha)$ und $\Delta H(\alpha)$ in a' - b -Ebene	34
4.4.3 X-Band-ESR: Temperaturabhängigkeit $\Delta H(T)$	36
4.4.4 HF-ESR: Temperaturserie von Spektren	37
4.4.5 HF-ESR: Temperaturabhängigkeit $H_{\text{res}}(T)$ und $\Delta H(T)$	38
4.4.6 HF-ESR: Resonanzfeld-Frequenz-Abhängigkeit $\nu(H_{\text{res}})$	39
Quasieindimensionale Spinketten: $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$	39
4.4.7 X-Band-ESR: Temperaturabhängigkeit $\Delta H(T)$	40
4.4.8 HF-ESR für $x = 0,95$: Temperaturserie von Spektren	41
4.4.9 HF-ESR für $x = 0,95$: Temperaturabhängigkeit $H_{\text{res}}(T)$ und $\Delta H(T)$. . .	42
4.4.10 HF-ESR für $x = 0,95$: Resonanzfeld-Frequenz-Abhängigkeit $\nu(H_{\text{res}})$. . .	43
4.5.1 HF-ESR für $x = 1,00$ und $x = 0,95$: Verschiebung des Resonanzfeldes . .	45
Graphen mit induzierten Fehlstellen	47
5.2.1 STM/STS an Graphit mit Fehlstellen	51
5.2.2 STM/STS an Graphen ohne Fehlstellen	52
5.2.3 STM/STS an Graphen mit Fehlstellen	53
5.3.1 ESR-Spektren für Graphen mit Fehlstellen	56
5.3.2 ESR: Bestimmung der Gesamtanzahl an Spins N_{Graphen}	57

Magnetisch-dotierte topologische Isolatoren: $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$	62
6.1.1 Kristallstruktur	63
6.2.1 Magnetisierungsmessung: Temperaturabhängigkeit $\chi(T)$	67
6.3.1 Elektrischer Transport: Temperaturabhängigkeit $\rho_{xx}(T)$	69
6.3.2 Hall-Messung: Feldabhängigkeit $\rho_{xy}(H)$ und Temperaturabhk. $p_{\text{Hall}}(T)$.	70
6.3.3 Elektrischer Transport: Schubnikow-de-Haas-Oszillationen	71
6.4.1 ESR für $x = 0,09$: Temperaturserie von Spektren	72
6.4.2 ESR für $x = 0,09$: Temperaturabhängigkeit $H_{\text{res}}(T)$	73
6.4.3 ESR für $x = 0,09$: Temperatur- und Winkelabhängigkeit von ΔH	74
6.4.4 ESR: Temperaturabhängigkeit $\Delta H(T)$	77
 Frustrierte Magnete: CoAl_2O_4	 82
7.2.1 Kristallstruktur	83
7.2.2 Theoretisches Phasendiagramm nach Bergman u. a. [20]	84
7.2.3 ESR: Temperaturserie von Spektren	89
7.2.4 ESR: Resonanzfeld-Frequenz-Abhängigkeit $\nu(H_{\text{res}})$ für hohe Temperaturen	90
7.2.5 ESR: Temperaturabhängigkeit $\Delta H(T)$	91
7.2.6 ESR: Temperaturabhängigkeit $H_{\text{res}}(T)$	92
7.2.7 ESR: Resonanzfeld-Frequenz-Abhängigkeit $\nu(H_{\text{res}})$ für tiefe Temperaturen	93
7.2.8 NMR: Hochaufgelöstes Spektrum	94
7.2.9 NMR: Temperaturserien von Spektren	95
7.2.10 NMR: Temperaturabhängigkeit von $1/T_1$	96
7.2.11 μSR : Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Fitparameter	97
7.2.12 NMR: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite	100
 Frustrierte Magnete: $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$	 102
7.3.1 Kristallstruktur YBaCo_4O_7	103
7.3.2 ESR: Temperaturserie von Spektren	107
7.3.3 ESR: Resonanzfeld-Frequenz-Abhängigkeit $\nu(H_{\text{res}})$ für $T = 300\text{ K}$	108
7.3.4 NMR: Spektren bei $T = 120\text{ K}$ und $T = 10\text{ K}$	109
7.3.5 NMR: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite	110
 Frustrierte Magnete: $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$	 110
7.3.6 ESR: Temperaturserie von Spektren	111
7.3.7 ESR: Resonanzfeld-Frequenz-Abhängigkeit $\nu(H_{\text{res}})$	112
7.3.8 ESR: Temperaturabhängigkeit $H_{\text{res}}(T)$ und $\Delta H(T)$	113

Abkürzungsverzeichnis

ac	Wechselstrom (englisch „alternating current“)
BWO	Rückwärtswellenröhre (englisch „backward wave oscillator“)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (englisch „chemical vapour deposition“)
dc	Gleichstrom (englisch „direct current“)
EDMR	Elektrisch detektierte magnetische Resonanz
EFG	Elektrischer Feldgradient
ESR	Elektronenspinresonanz
FC	Abkühlung mit Feld (englisch „field cooled“)
<i>fcc</i>	Kubisch flächenzentriert (englisch „face centered cubic“)
HF-ESR	Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz
HOPG	Hochgeordneter pyrolytischer Graphit (englisch „highly oriented pyrolytic graphite“)
ITC	Intelligente Temperatursteuerung (englisch „intelligent temperature controller“)
LDOS	Lokale Zustandsdichte (englisch „local density of states“)
LSDA	Lokale Spindichtenäherung (englisch „local-spin-density approximation“)
MVNA	Vektorieller Millimeterwellen-Netzwerkanalysator (englisch „millimeterwave vector network analyzer“)
μSR	Myonenspinresonanz (englisch „muon spin rotation“)
NMR	Kernspinresonanz (englisch „nuclear magnetic resonance“)

PES	Photoemissionsspektroskopie
PNA	Programmierbarer Netzwerkanalysator
py	Pyridin
RF	Radiofrequenz
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida
SQUID	Supraleitende Quanteninterferenzeinheit (englisch „superconducting quantum interference device“)
SRIM	Anhalten und Reichweite von Ionen in Materie (englisch „stopping and range of ions in matter“)
STM	Rastertunnelmikroskopie (englisch „scanning tunneling microscopy“)
STS	Rastertunnelspektroskopie (englisch „scanning tunneling spectroscopy“)
TE	Transversal elektrisch
TI	Topologischer Isolator
UHV	Ultrahochvakuum
VSM	Magnetometer mit vibrierender Probe (englisch „vibrating sample magnetometer “)
VTI	Einsatz zur Temperatursteuerung (englisch „variable temperature insert“)
X-Band	Frequenzbereich $\nu = 8 - 12$ GHz
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (englisch „X-ray absorption spectroscopy“)
XRD	Röntgenbeugung (englisch „X-ray diffraction“)
YIG	Yttrium-Eisen-Granat (englisch „yttrium iron garnet“)
ZFC	Abkühlung ohne Feld (englisch „zero field cooled“)

Verzeichnis der wichtigen Formelzeichen

A	Fläche unter der Absorptionskurve
a, b, c	Achsen der primitiven Einheitszelle
α, β, γ	Winkel der primitiven Einheitszelle
\vec{B}	Magnetische Induktion
C	Curie-Konstante
C_{mag}	Wärmekapazität
Δ	Energielücke
ΔH	Linienbreite
δ	Anisotropie des Austauschintegrals
E	Energie
e	Elementarladung
f	Frustrationsparameter
g	g-Faktor
\vec{H}	Magnetisches Feld
H_{res}	Resonanzfeld
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
\mathcal{H}	Hamilton-Operator
I	Intensität
J	Austauschintegral
\vec{k}	Wellenvektor
k_B	Boltzmann-Konstante
\vec{L}	Drehimpuls
l	Drehimpulsquantenzahl

λ	Spin-Bahn-Kopplungskonstante
\vec{M}	Magnetisierung
M_{mol}	Molare Masse
M_n	n -tes Moment der Intensitätsverteilung
m^*	Effektive Masse
m_e	Masse eines Elektrons
m_l	Magnetische Drehimpulsquantenzahl
m_s	Magnetische Spinquantenzahl
$\vec{\mu}$	Magnetisches Moment
μ_0	Magnetische Feldkonstante
μ_B	Bohrsches Magneton
N	Gesamtanzahl an Spins
N_A	Avogadro-Konstante
n	Hauptquantenzahl
ν	Frequenz
ω	Kreisfrequenz
p	Ladungsträgerkonzentration
R_{xx}, R_{xy}	Widerstand
\vec{r}	Abstandsvektor
ρ	Dichte
ρ_{xx}, ρ_{xy}	Spezifischer Widerstand
\vec{S}	Spin
s	Spinquantenzahl
T	Temperatur
T_1	Longitudinale Relaxationszeit
T_2	Transversale Relaxationszeit
θ	Polarwinkel
θ_{CW}	Curie-Weiss-Temperatur
V	Spannung
χ	Suszeptibilität

1 Einleitung

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von neuartigen Materialien stellt einen Schwerpunkt der aktuellen Forschung im Bereich der Festkörperphysik dar. So stehen einerseits Materialien im Fokus, die interessant sind für zukünftige Anwendungen, z. B. in der Elektronik, und andererseits Systeme mit exotischen Phänomenen, deren Erforschung zum grundlegenden Verständnis der Physik beiträgt.

Zu der ersten Klasse gehören das zweidimensionale Material Graphen und die Stoffklasse der topologischen Isolatoren. Beide wurden in den vergangenen Jahren besonders intensiv untersucht, da sie ein hohes Potenzial für den Einsatz im Bereich der Spintronik oder in Quantencomputern besitzen. In beiden Fällen ist man bestrebt, die besonderen Eigenschaften wie die lineare Banddispersion oder die lange Spinlebensdauer für neue Bauteile zu nutzen. Über das Einbringen von magnetischer Ordnung soll dabei die Kontrolle über den Spin von Elektronen erlangt werden. Eine Besonderheit in topologischen Isolatoren stellen die leitenden Oberflächenzustände mit ihrer an sich starren Spinorientierung dar, deren Manipulation ebenfalls über magnetische Felder möglich ist. In der vorliegenden Arbeit werden Vertreter von beiden Stoffklassen untersucht. In Kapitel 5 wird Graphen mit induzierten, magnetischen Fehlstellen behandelt, Kapitel 6 beschäftigt sich mit dem magnetisch dotierten topologischen Isolator Bi_2Te_3 .

Zu den Materialien mit exotischen magnetischen Phänomenen gehören sowohl niederdimensionale als auch frustrierte Systeme. In beiden Fällen kann es zu einer Unterdrückung der konventionellen langreichweitigen magnetischen Ordnung kommen, obwohl starke magnetische Korrelationen in den Systemen existieren. Stoffe mit einer reduzierten Dimensionalität stellen außerdem häufig gute Modellsysteme für den Vergleich mit der Theorie dar, da die theoretische Beschreibung in einer oder zwei Dimensionen in vielen Fällen einfacher ist als im Dreidimensionalen. Als ein Vertreter werden in Kapitel 4 quasiaendimensionale Spinketten in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ behandelt. Magnetisch frustrierte Materialien sind sowohl von theoretischer als auch von experimenteller Seite interessant, da es in ihnen zum Auftreten von exotischen Phasen wie Spinflüssigkeiten oder Spingläsern kommen kann. Zwei Stoffsysteme mit magnetischer Frustration werden in Kapitel 7 ausführlich betrachtet.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der genannten Materialien wurde in der vorliegenden Arbeit die Elektronenspinresonanz (ESR) genutzt. Bei dieser Methode wird das Verhalten der Spins von Elektronen in einem externen Magnetfeld untersucht. Man erhält Informationen über die Dynamik der Elektronenspins und ihre Wechselwirkung mit der Umgebung im Festkörper. So stellt die ESR eine geeignete Methode zur Charakterisierung der magnetischen Austauschwechselwirkung in einer Vielzahl von unterschiedlichen Systemen dar. Anhand ihrer g-Faktoren kann man in der ESR zwischen magnetischen Momenten verschiedenen Ursprungs unterscheiden, weshalb sie sich z. B. besonders für die Untersuchung von Defekten eignet. Ergänzt werden die Untersuchungen mit ESR durch weitere Resonanzmethoden (NMR und μ SR), Messungen der Magnetisierung und des elektrischen Transports.

2 Grundlagen der Elektronenspinresonanz

In diesem Kapitel sollen die physikalischen Grundlagen erläutert werden, die zum Verständnis des Phänomens der Elektronenspinresonanz (ESR) notwendig sind. Der theoretische Hintergrund basiert zu großen Teilen auf Informationen aus den Lehrbüchern von Abragam u. Bleaney [5], Weil u. Bolton [148], Poole [108] und Blundell [22]. Die Erläuterungen werden großteils in einem quantenmechanischen Bild gegeben und sind angepasst auf die in dieser Arbeit untersuchten Systeme.

2.1 Resonanzphänomen

Den Ausgangspunkt für die Betrachtung des Resonanzphänomens soll das magnetische Moment eines Elektrons $\vec{\mu}$ bilden. Jedes Elektron besitzt neben seiner Ladung $-e$ und der Masse m_e eine weitere fundamentale Eigenschaft, den Spin \vec{S} . Für ein einzelnes Elektron hat der Spin den Wert $s = 1/2$, und das magnetische Moment ist gegeben durch:

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{S} \quad (2.1.1)$$

Dabei ist μ_B das Bohrsche Magneton und g repräsentiert den g-Faktor. Für ein freies Elektron gilt $g = 2,00232$. In einem externen Magnetfeld \vec{H} kommt es zur Quantisierung des Spins, wobei die Quantisierungsachse die Richtung des Magnetfeldes ist, die in z -Richtung gewählt wird. Der Eigenwert m_s der z -Komponente des Spins spaltet in $2s + 1$ diskrete Werte mit $m_s = -s, -s + 1, \dots, +s$ auf, womit $m_s = \pm 1/2$ gilt für $s = 1/2$. Entsprechend spaltet sich auch die Energie der Spinzustände auf:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \mu_0\vec{H} = g\mu_B\mu_0m_sH_z \quad (2.1.2)$$

Dieser Effekt ist als Zeeman-Aufspaltung bekannt und wird in Abb. 2.1.1 für $s = 1/2$ dargestellt. Durch elektromagnetische Strahlung kann ein Übergang zwischen den aufge-

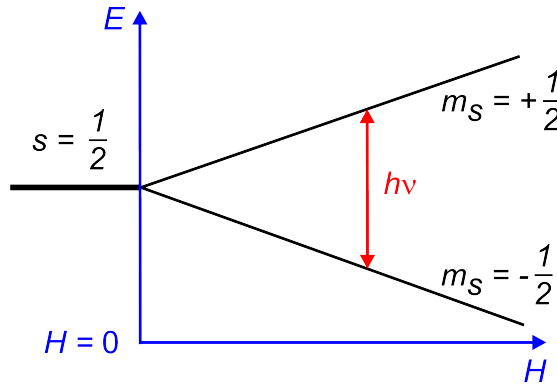


Abbildung 2.1.1: Schematische Darstellung der Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus eines freien Elektrons ($s = 1/2$) im externen Magnetfeld H .

spaltenen Zeeman-Zuständen herbeigeführt werden, wenn der Energieunterschied ΔE der Energie der Photonen ($h\nu$) entspricht.

$$\Delta E = g\mu_B\mu_0|\Delta m_s|H_z = h\nu \quad (2.1.3)$$

Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum und ν die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung. Durch die Absorption eines Photons kann ein Elektron somit vom Zustand mit $m_s = -1/2$ zu $m_s = +1/2$ angeregt werden. In einem klassischen Bild entspricht dies einer Umkehr der Richtung des magnetischen Moments des Elektrons. In der Elektronenspinresonanz wird die eben beschriebene Absorption von Photonen in einem externen Magnetfeld beobachtet, Gleichung (2.1.3) stellt die Resonanzbedingung dar.

In Atomen besitzen Elektronen neben dem Spin \vec{S} auch einen Bahndrehimpuls \vec{L} , der sich nach dem Orbital richtet, in dem sich das Elektron befindet. Neben den Spinquantenzahlen s und m_s ist der Zustand eines Elektrons dann auch durch die Hauptquantenzahl n und die Drehimpulsquantenzahlen l mit Werten $l = 0, 1, \dots, n-1$ charakterisiert. l wird auch als Nebenquantenzahl bezeichnet, und entsprechend ihrem Wert $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ werden die Orbitale mit s, p, d, f, \dots benannt. Äquivalent zum Spin existiert auch für den Drehimpuls eine Quantenzahl für die z -Komponente m_l mit den Werten $m_l = -l, -l+1, \dots, +l$. Für den Gesamtspin S und den Gesamtdrehimpuls L summiert man über alle Elektronen eines Atoms:

$$S = \sum_i m_{s,i}, \quad L = \sum_i m_{l,i} \quad (2.1.4)$$

Die Besetzung des Grundzustandes in einem freien Atom richtet sich nach den Hundschen Regeln. Für vollständig besetzte Schalen ergibt sich $S = 0$ und $L = 0$. Voraussetzung für den Übergang ist ein nicht besetzter oberer Zustand ($m_s = +1/2$), weshalb ESR nur für

ungepaarte Elektronen beobachtet werden kann. Für den mit der Resonanzbedingung beschriebenen magnetischen Dipol-Übergang gelten folgende quantenmechanische Auswahlregeln:

$$\Delta l = 0, \quad \Delta s = 0, \quad \Delta m_s = \pm 1 \quad (2.1.5)$$

2.2 Effektiver Spin-Hamilton-Operator

In der Elektronenspinresonanz wird die Anregung zwischen Zuständen untersucht, die durch ein externes Magnetfeld aufgespalten sind. Neben der Zeeman-Aufspaltung existieren in einem Festkörper noch weitere Wechselwirkung, die zu einer Verschiebung oder Aufspaltung der Elektronenniveaus führen können. Zu der Beschreibung des Spinzustandes in einem Atom oder Ion in einem Festkörper führt man daher den effektiven Spin \tilde{S} ein. Dieser wird so gewählt, dass die Entartung des Grundzustandes $\tilde{S}(\tilde{S} + 1)$ beträgt und sich somit die Zeeman-Aufspaltung weiterhin mit einem Hamilton-Operator der bekannten Form beschreiben lässt.

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B \mu_0 \vec{H} \cdot \tilde{g} \cdot \tilde{S} \quad (2.2.1)$$

Dabei ist \tilde{g} der effektive g-Tensor, der eingeführt wird, da der g-Faktor in einem Festkörper richtungsabhängig ist. Der Einfachheit halber soll im Folgenden auf die zusätzliche Notation der effektiven Werte für S und g verzichtet werden, wobei g im Allgemeinen weiterhin als Tensor aufzufassen ist. Zur Beschreibung aller Wechselwirkungen, die mit den magnetischen Momenten verknüpft sind, werden weitere Beiträge berücksichtigt, die man in einem effektiven Hamilton-Operator \mathcal{H}_{eff} bündelt. Dabei wird \mathcal{H}_{eff} als Störung zu \mathcal{H}_0 aufgefasst, das ein Atom mit Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Kern und Elektronen und den Elektronen untereinander enthält. \mathcal{H}_{eff} lässt sich durch die folgenden fünf Terme beschreiben:

$$\mathcal{H}_{eff} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{CF} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{HF} \quad (2.2.2)$$

Dabei ist \mathcal{H}_Z die bereits beschriebene Zeeman-Aufspaltung. \mathcal{H}_{LS} beschreibt die Spin-Bahn-Kopplung zwischen \vec{L} und \vec{S} und wird im folgenden Kapitel 2.3 behandelt. Der Term \mathcal{H}_{CF} steht für die Kristallfeldaufspaltung, die insbesondere für 3d-Übergangsmetalle von Bedeutung ist und in Abschnitt 2.4 eingehender betrachtet wird. Außerdem können in einem Festkörper die magnetischen Momente der Elektronen eines Atoms mit denen der Nachbaratome wechselwirken, was im Unterkapitel 2.5 genauer beleuchtet wird und in \mathcal{H}_{eff} durch den Beitrag \mathcal{H}_{SS} berücksichtigt ist. Der letzte Term \mathcal{H}_{HF} steht für die Hyperfeinwechsel-

wirkung, welche die Kopplung zwischen dem Moment der Elektronen (im Allgemeinen als \vec{J} bezeichnet) und dem des Atomkerns \vec{I} beschreibt.

$$\mathcal{H}_{HF} = A \vec{J} \cdot \vec{I} \quad (2.2.3)$$

In diesem Fall stellt A die Hyperfeinkopplungskonstante dar. Je nach betrachtetem System sind die Beiträge zu \mathcal{H}_{eff} unterschiedlich stark. In den in dieser Arbeit untersuchten Materialien ist der Beitrag von \mathcal{H}_{HF} wesentlich kleiner als die restlichen Terme, weshalb er vernachlässigt wird und nicht im Detail betrachtet werden soll.

2.3 Spin-Bahn-Kopplung

Die Spin-Bahn-Kopplung beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Spin \vec{S} und dem Bahndrehimpuls \vec{L} der Elektronen. Sie hat die Form $\mathcal{H} \propto \vec{L} \cdot \vec{S}$ und geht direkt aus der relativistischen Dirac-Gleichung hervor. Für die meisten Elemente kann man die Spin-Bahn-Kopplung als kleine Störung zum elektrostatischen Hamilton-Operator \mathcal{H}_0 ansehen. Dies ist nur für sehr schwere Elemente nicht mehr erfüllt, da die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung mit der Kernladungszahl zunimmt. Den Fall der schwachen Spin-Bahn-Kopplung bezeichnet man auch als LS- oder Russel-Saunders-Kopplung. Dabei werden die Energieniveaus weiterhin durch die Quantenzahlen n , l , m_l und m_s beschrieben. Es wird zuerst das Gesamtmoment des Spins und des Bahndrehimpulses für alle Elektronen eines Atoms gebildet, bevor die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt wird:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i, \quad \vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad (2.3.1)$$

Damit hat der Beitrag der LS-Kopplung zu \mathcal{H}_{eff} in Gl. (2.2.2) die Form:

$$\mathcal{H}_{LS} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.3.2)$$

Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ ist positiv für weniger als halb gefüllte Schalen und negativ für mehr als halb gefüllte Schalen. Im Bild der LS-Kopplung lässt sich das Gesamtmoment der Elektronen eines Atoms wie folgt definieren:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.3.3)$$

Die neue Quantenzahl J kann die Werte $J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, |L + S|$ annehmen. Betrachtet man Systeme wie die $4f$ -Elemente, in denen das Gesamtmoment \vec{J} relevant ist

und nicht nur der Spin \vec{S} , so muss der g-Faktor durch den Landé-Faktor g_J ersetzt werden. Nimmt man in guter Näherung $g_S = 2$ und $g_L = 1$ an, so ergibt sich für g_J die einfache Formel:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \quad (2.3.4)$$

Die Zeeman-Aufspaltung hat dann die Form:

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B \mu_0 g_J \vec{H} \cdot \vec{J} \quad (2.3.5)$$

Auch die, für die vorliegende Arbeit interessanten 3d-Elemente lassen sich durch die LS-Kopplung beschreiben. Allerdings führt die Kristallfeldaufspaltung zu einigen Änderungen, wie sie im folgenden Kapitel diskutiert werden. Für sehr schwere Elemente kann die Spin-Bahn-Kopplung nicht mehr als schwach angenommen werden und anstatt der LS-Kopplung werden sie mit der jj-Kopplung beschrieben. Dabei werden Spin- und Bahnmoment jedes Elektrons einzeln gekoppelt und anschließend erst summiert.

2.4 Kristallfeldaufspaltung in 3d-Orbitalen

Das magnetische Moment resultiert in 3d-Übergangsmetallen aus der in vielen Fällen nur teilweise gefüllten d -Schale. In Kristallstrukturen, in denen sie von Ionen aus der V., VI. und VII. Hauptgruppe umgeben sind, geben die 3d-Ionen meist ihre zwei 4s-Elektronen und eventuell weitere 3d-Elektronen ab und sind somit positiv geladen. Da die 3d-Orbitale die äußersten Schalen darstellen, ist für sie der Einfluss der Umgebung in einem Kristall besonders bedeutsam, was mit der Kristallfeldaufspaltung (\mathcal{H}_{CF}) beschrieben wird. Im Gegensatz zu den 4f-Elementen ist für 3d-Elemente die Kristallfeldaufspaltung größer als die Spin-Bahn-Kopplung einzelner Elektronen und in einer vergleichbaren Größenordnung zur LS-Kopplung. Somit lässt sich die Kristallfeldaufspaltung als Wechselwirkung verstehen, die die Entartung der Zustände in Bezug auf den Bahndrehimpuls (m_l) aufhebt. Die Entartung bezüglich des Spins (m_s) bleibt erhalten. Die exakte theoretische Beschreibung ist schwierig, da sie von der Art und Stärke der Bindung zu den Orbitalen der benachbarten Ionen (meist p) abhängt. In einem rein ionischen Bild werden die Nachbarorbitale nur als negative Ladung dargestellt. Durch die Coulomb-Abstoßung sind 3d-Orbitale, die in die Richtung der benachbarten Orbitale zeigen, energetisch ungünstiger. In einem Bild mit kovalenten Bindungen kann man nicht mehr von Atomorbitalen ausgehen, sondern muss eine gewisse Hybridisierung berücksichtigen. Oft arbeitet man mit einem semiempirischen Modell, in dem die Aufspaltung der Orbitale durch die Symmetrie der Kristallstruktur beschrieben wird und die Parameter experimentell bestimmt werden, wozu sich insbesondere

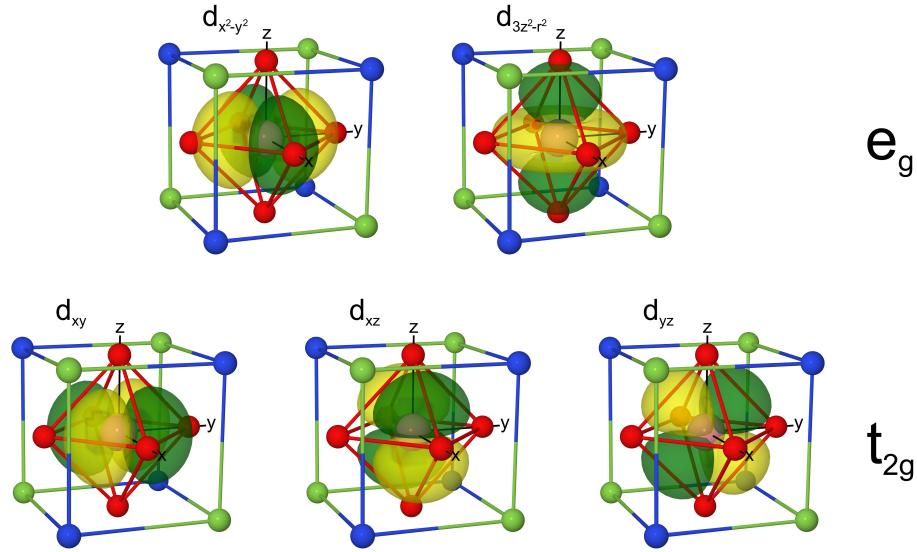


Abbildung 2.4.1: Räumliche Darstellung der 3d-Orbitale in verschiedener Koordination: oktaedrisch (rot), kubisch (blau und grün), tetraedrisch (blau oder grün). Grafik entnommen aus Referenz [7].

die Elektronenspinresonanz eignet. Man behält die Bezeichnung der Orbitale nach m_l bei, obwohl es sich um keine reinen Atomorbitale mehr handelt. Der Hamilton-Operator lässt sich durch sogenannte Stevens-Operatoren O_k^q mit den Vorfaktoren B_k^q ausdrücken:

$$\mathcal{H}_{CF} = \sum_k \sum_{q=-k}^k B_k^q O_k^q \quad (2.4.1)$$

Dabei bestehen die Stevens-Operatoren aus Produkten der Spin-Operatoren S_z , S_+ und S_- mit der Ordnung k , wobei k aus Symmetriegründen nur gerade Werte annehmen kann. Abhängig von der Koordination der 3d-Ionen und deren Spin S müssen verschiedene Stevens-Operatoren gewählt werden. Die Parameter B_k^q bestimmen die Stärke der Aufspaltung.

In Abb. 2.4.1 sind die fünf 3d-Orbitale zusammen mit möglichen Varianten der Koordination dargestellt. In Rot ist eine oktaedrische Koordination mit sechs Liganden zu sehen, in deren Richtung die Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und $d_{3z^2-r^2}$ ausgerichtet sind. Durch die Coulomb-Abstoßung sind diese beiden Orbitale für die oktaedrische Koordination energetisch ungünstiger. Die blauen und grünen Punkte stellen eine kubische Koordination durch acht Liganden dar. Ist nur jede zweite Ecke besetzt (blau oder grün), erhält man eine tetraedrische Koordination durch vier Liganden. In beiden Fällen sind es die Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} , die in Richtung der Liganden ausgerichtet sind. Abb. 2.4.1 und Abb. 2.4.2 veranschaulicht den Einfluss der Kristallstruktur auf die Aufspaltung der Energielevel. In einer

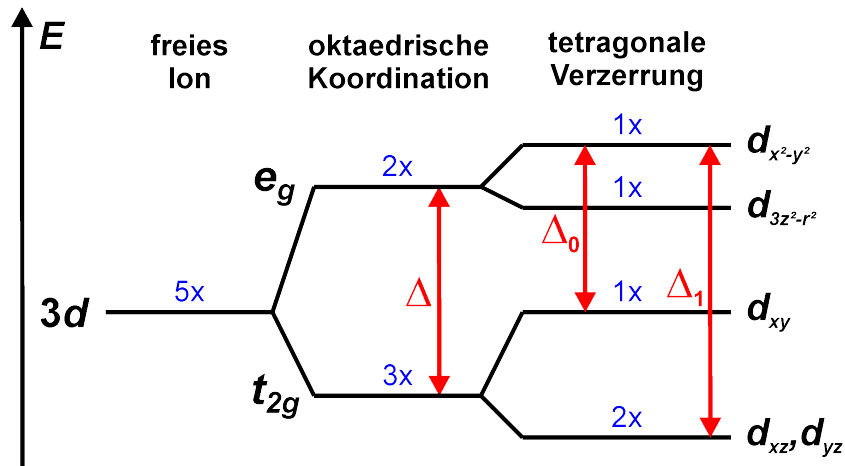


Abbildung 2.4.2: Schematische Darstellung der Kristallfeldaufspaltung der 3d-Orbitale in einer oktaedrischen Koordination mit tetragonaler Verzerrung, wobei hier der Abstand zu den Liganden in z -Richtung größer ist als in x - und y -Richtung (gestrecktes Oktaeder). Die Entartung der Zustände in Bezug auf das Bahnmoment ist in Blau gekennzeichnet (ohne Spinentartung).

oktaedrischen Koordination werden aus den Orbitalen d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} die t_{2g} -Zustände. Diese liegen bei einer tieferen Energie als die e_g -Zustände, was in dieser Koordination die Bezeichnung für die aus den $d_{x^2-y^2}$ - und $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen resultierenden Zustände ist. In einer tetraedrischen Koordination ist die Anordnung der Energieniveaus umgekehrt, wobei die Aufspaltung im Allgemeinen schwächer ist. Ist die Symmetrie der Koordination geringer als in den bisher genannten Fällen, so kommt es zu einer weiteren Aufspaltung. So ist in Abb. 2.4.2 ein Beispiel für eine Koordination in einem gestreckten Oktaeder (tetragonale Verzerrung) gezeigt. Es sei erwähnt, dass man für 3d-Ionen mit mehr als halb gefüllten Schalen bei der Besetzung der Energieniveaus oft in einem Bild mit Löchern arbeitet. So kann man d^n -Konfigurationen mit n Elektronen auch als d^{10-n} -Konfigurationen mit $(10 - n)$ Löchern betrachten. In diesem Bild kehrt sich folglich die Reihenfolge der Energieniveaus um.

Die Aufspaltung der Energieniveaus für verschiedene m_l führt dazu, dass der Drehimpuls \vec{L} keine Erhaltungsgröße mehr ist. Berechnet man den Erwartungswert der Komponenten L_k ($k = x, y, z$) in einem (abgesehen vom Spin) nicht entarteten Grundzustand $|0\rangle$, erhält man:

$$\langle 0 | L_k | 0 \rangle = 0 \quad (2.4.2)$$

Damit trägt der Drehimpuls nicht mehr zum magnetischen Moment bei ($L \approx 0$), was man im Englischen als „quenching“ bezeichnet. Im Zeeman-Hamilton-Operator \mathcal{H}_Z kann

man den Beitrag somit ignorieren, wodurch Gl. (2.3.5) wieder in Gl. (2.2.1) übergeht. Nicht ignoriert werden kann die LS-Kopplung, die in zweiter Ordnung Störungstheorie zu einer Beimischung von angeregten Zuständen zum Grundzustand führt. Ist die Entartung des Grundzustandes in Bezug auf den Drehimpuls durch die Kristallfeldaufspaltung nicht komplett aufgehoben, so kommt es nur zu einer teilweisen Auslöschung von \vec{L} .

2.5 Wechselwirkungen

2.5.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die einfachste Form der Wechselwirkung zwischen zwei magnetischen Momenten von verschiedenen Atomen oder Ionen ist die Dipol-Dipol-Kopplung. Das magnetische Moment eines Atoms $\vec{\mu}_1$ spürt das Magnetfeld des zweiten magnetischen Moments $\vec{\mu}_2$. Die Energie ist abhängig von der Orientierung der Momente zueinander und vom Abstand, der durch den Verbindungsvektor \vec{r} ausgedrückt wird.

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right) \quad (2.5.1)$$

Der Beitrag der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Gesamtenergie ist relativ gering. Für zwei Momente mit $\mu \approx \mu_B$ im Abstand $r \approx 1 \text{ \AA}$ liegt die Energie in der Größenordnung $E \approx 0,05 \text{ meV}$, was einer Temperatur von weniger als 1 K entspricht. Da die Dipol-Dipol-Wechselwirkung anisotrop ist und die Anisotropie vom Verbindungsvektor \vec{r} abhängt, führt sie in einem System mit vielen Momenten zu einer inhomogenen Verbreiterung der ESR-Linie (s. Kap. 2.6.3).

2.5.2 Austauschkopplung

In vielen Systemen ist die Austauschkopplung zwischen den Momenten benachbarter Atome oder Ionen stärker als die Dipol-Dipol-Kopplung. Im Grunde handelt es sich bei der Austauschkopplung um eine elektrostatische Wechselwirkung, deren Energie vom räumlichen Abstand der Ladungen abhängt. Nach dem Pauli-Prinzip muss die Gesamtwellenfunktion von Elektronen antisymmetrisch sein, wodurch der räumliche und der Spin-Anteil der Wellenfunktion verknüpft sind. Mit dem Austauschintegral J , das den Überlapp der Wellenfunktionen beschreibt, lässt sich der entsprechende Hamilton-Operator zweier Elektronen mit \vec{S}_i und \vec{S}_j wie folgt beschreiben:

$$\mathcal{H}_{SS} = 2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.5.2)$$

Für $J < 0$ wird eine parallele (ferromagnetische) Orientierung der Spins bevorzugt, für $J > 0$ eine antiparallele (antiferromagnetische) Orientierung. Betrachtet man ausgedehnte Systeme mit vielen Spins, so muss der Austausch zwischen verschiedenen Nachbarn mit unterschiedlichen J_{ij} beachtet werden.

$$\mathcal{H}_{SS} = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.5.3)$$

Dieser Hamilton-Operator beschreibt das Heisenberg-Modell, in dem der Austausch isotrop, d. h. für alle Komponenten von \vec{S} gleich, ist. Im Gegensatz zur Dipol-Dipol-Kopplung führt der isotrope Austausch zu einer Verschmälerung der ESR-Linie, was im Englischen als „exchange narrowing“ bezeichnet wird (s. Kap. 2.6.3). Ist der Austausch anisotrop, so verwendet man zur Beschreibung einen Tensor für J_{ij} . Ähnlich wie bei der Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann der anisotrope Anteil des Austausches zu einer Linienverbreiterung führen.

In Festkörpern ist der Abstand zwischen magnetischen Ionen oft so groß, dass der direkte Austausch zwischen ihnen vernachlässigbar ist und die Austauschwechselwirkung stattdessen indirekt vermittelt wird. Eine Möglichkeit dafür stellt der Superaustausch dar. Dabei wird der Austausch zwischen zwei magnetischen Ionen über ein drittes nicht magnetisches Ion vermittelt. Zwischen dem magnetischen und dem nicht magnetischen Ion besteht ein direkter Austausch. Die Berechnung des Austauschintegrals ist kompliziert, da sie von den beteiligten Orbitalen und der Kristallstruktur, insbesondere dem Bindungswinkel, abhängt. In zweiter Ordnung Störungstheorie ergibt sich für das Austauschintegral J_{ij} :

$$J_{ij} \propto \frac{t^2}{U} \quad (2.5.4)$$

Dabei stellt t das sogenannte „hopping“-Integral dar, das die Delokalisierung der Elektronen auf mehrere Atome beschreibt. U ist die Coulomb-Energie, die durch die Besetzung eines angeregten Zustandes im magnetischen Ion entsteht. Es sei erwähnt, dass sich für eine Reihe von Systemen das Vorzeichen von J_{ij} durch die empirisch gefundenen Goodenough-Kanamori-Regeln bestimmen lässt.

Eine weitere Form des indirekten Austauschs ist die RKKY-Wechselwirkung, welche nach Ruderman, Kittel, Kasuya und Yosida benannt ist und in Systemen mit mobilen Ladungsträgern auftritt. Dabei polarisieren die lokalisierten magnetischen Momente in ihrem Umfeld die Leitungselektronen (oder auch Löcher), welche dann den Austausch zu den nächsten lokalisierten Momenten im Abstand r vermitteln.

Für eine sphärische Fermi-Oberfläche gilt:

$$J_{ij} \propto J_{cd}^2 \left(\frac{\sin(2k_F r) - 2k_F r \cos(2k_F r)}{r^4} \right) \quad (2.5.5)$$

k_F ist dabei der Fermi-Wellenvektor und J_{cd} stellt das Austauschintegral zwischen den lokalisierten Momenten (d -Orbitalen) und den leitenden Elektronen (oder Löchern) dar. Wie man sieht, ändert sich das Vorzeichen mit dem Abstand r . Die RKKY-Wechselwirkung ist im Allgemeinen schwächer als der Superaustausch, dafür aber wesentlich langreichweitiger.

2.6 ESR-Spektrum

In der Elektronenspinresonanz wird die Absorption von Mikrowellen durch eine Probe in einem externen Magnetfeld gemessen. Üblicherweise arbeitet man dazu mit einer festen Mikrowellenfrequenz ν und fährt das externe Feld H langsam und kontinuierlich durch. Dadurch erhält man ein Spektrum $I(H)$ im Feldraum, wie es auch in Abb. 2.6.1 (b) dargestellt ist. Theoretische Betrachtungen werden hingegen meist im Frequenzraum durchgeführt, die Absorption ist dann eine Funktion von ν . Der Übergang vom Frequenz- zum Feldraum lässt sich abhängig vom betrachteten System meist nur unter gewissen Annahmen durchführen.

Eine in der Literatur sehr häufig gewählte Herangehensweise stellen die klassischen Bloch-Gleichungen dar. Sie beschreiben die Dynamik der Magnetisierung M in einem statischen externen Magnetfeld H und dem oszillierenden Feld H_1 , das die magnetische Komponente der Mikrowellenstrahlung mit der Frequenz ν repräsentiert. Man arbeitet in einem rotierenden Koordinatensystem ($\omega = 2\pi\nu$) und unterscheidet zwischen den Komponenten von M parallel (longitudinal) und senkrecht (transversal) zu H . Entsprechend werden auch unterschiedlich starke Dämpfungsterme mit den Relaxationszeiten T_1 (longitudinal) und T_2 (transversal) berücksichtigt. In diesem Bild lässt sich über die transversale Komponente der Magnetisierung M_+ auch die komplexe dynamische Suszeptibilität definieren:

$$M_+ = M_x + iM_y = (\chi' - i\chi'') H_1 \quad (2.6.1)$$

Es stellt sich heraus, dass die Mikrowellenabsorption im Frequenzraum gerade dem Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität entspricht:

$$I(\nu) \propto \chi'' \quad (2.6.2)$$

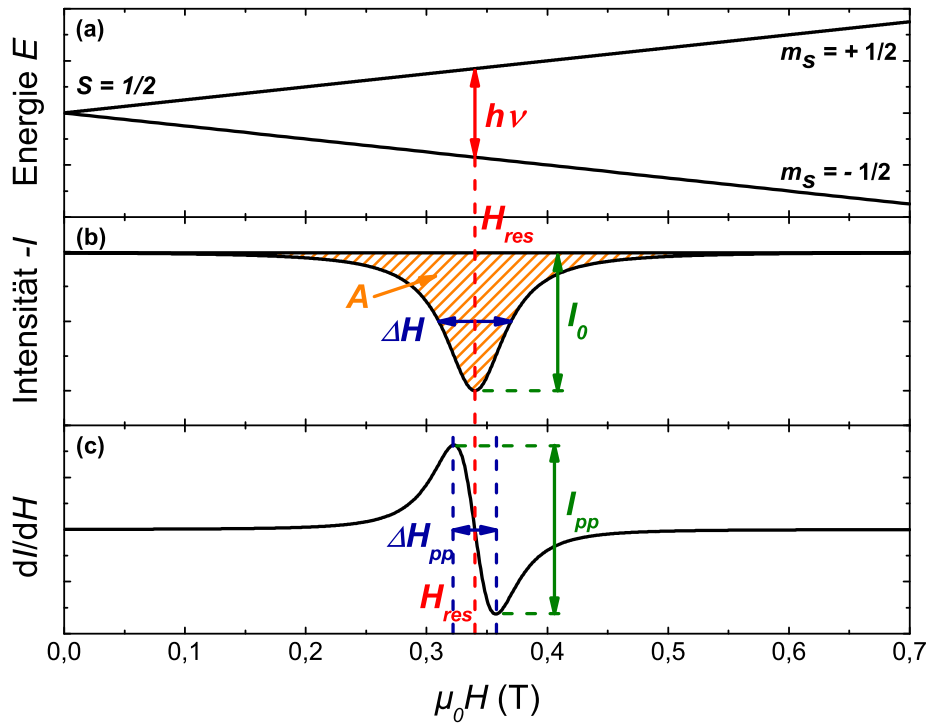


Abbildung 2.6.1: ESR-Spektrum: (a) Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus an einem Zustand mit $S = 1/2$; (b) Absorptionsspektrum mit Lorentz-Form, gekennzeichnet sind die Parameter Resonanzfeld H_{res} , Linienbreite auf halber Höhe ΔH , Amplitude I_0 und Fläche unter der Absorptionskurve A ; (c) Ableitung der Absorptionskurve (X-Band-Spektrometer), gekennzeichnet sind die Parameter Resonanzfeld H_{res} , Peak-to-Peak-Linienbreite ΔH_{pp} und Peak-to-Peak-Amplitude I_{pp} .

Der Realteil χ' stellt die Dispersion dar. Unter Umständen kann es zu einer Mischung von Imaginär- und Realteil kommen, was zu einer Änderung der Form der Resonanzlinie führt. Dies ist z. B. der Fall, wenn leitfähige Proben untersucht werden (s. Kap. 6). Auch im später beschriebenen Hochfeld-ESR-Aufbau kommt es oft zu einer Mischung von Absorption und Dispersion, weshalb eine Detektion mit einem Netzwerkanalysator von Vorteil ist.

In Abb. 2.6.1 (a) ist erneut die Zeeman-Aufspaltung zweier Energieniveaus mit $S = 1/2$ dargestellt mit, dem daraus resultierenden Absorptionsspektrum in Teil (b) der Abbildung. Es sind die Parameter des Spektrums gekennzeichnet, von denen das Resonanzfeld H_{res} ausführlicher in Abschnitt 2.6.1 diskutiert wird. Die gezeigte Kurve ist eine Lorentz-Funktion, die gemeinsam mit der Linienbreite ΔH in Kap. 2.6.3 erörtert wird. In der Elektronenspinresonanz misst man stets ein Ensemble von Spins. Es ist daher leicht ersichtlich, dass die Fläche unter der Absorptionskurve proportional zur Gesamtanzahl der resonant angeregten Spins ist, was sich auch bereits in Gl. (2.6.2) ausdrückt. Die Ampli-

tude der Resonanzlinie I_0 ist abhängig von ΔH und A . In Abb. 2.6.1 (c) ist die Ableitung der Absorptionskurve nach dem externen Feld H gezeigt. Aus technischen Gründen entspricht dies der Form des ESR-Spektrums für Messungen mit dem X-Band-Spektrometer (s. Kap. 3.1.1). Die Parameter Linienbreite und Amplitude werden in diesem Fall durch das Maximum und Minimum definiert, lassen sich aber bei bekannter Kurvenform in die ursprünglichen Parameter ΔH und I_0 umrechnen.

Um die Resonanzlinie unabhängig von der Kurvenform zu beschreiben, kann man das Prinzip der Momente verwenden. Dabei wird $I(\nu)$ als Verteilungsfunktion aufgefasst, dessen n -tes Moment wie folgt definiert ist:

$$M_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \nu^n I(\nu) d\nu \quad (2.6.3)$$

Das erste Moment M_1 charakterisiert die Resonanzposition, das zweite Moment M_2 die Linienbreite.

2.6.1 Resonanzfeld

Das Resonanzfeld H_{res} wird über die Resonanzbedingung bestimmt (vgl. Gl. (2.1.3)) und kann somit verwendet werden, um den g-Faktor zu ermitteln. Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, kann es durch zusätzliche Beiträge zum effektiven Hamilton-Operator (2.2.2) zu einer weiteren Aufspaltung und Verschiebung der Energieniveaus kommen. Je nach System erhält man eine veränderte Resonanzbedingung, welche dann z. B. durch eine Anregungslücke Δ erweitert sein kann:

$$h\nu = g\mu_B\mu_0 H_{res} \pm \Delta \quad (2.6.4)$$

Einen ähnlichen Einfluss haben interne Magnetfelder, die sich nicht nur unterhalb eines magnetischen Phasenübergangs einstellen, sondern z. B. auch charakteristisch sind für kurzreichweitig geordnete Zustände. Je nach Orientierung können interne Felder H_{int} unterschiedliche stark zum externen Magnetfeld H beitragen. Das wahre Resonanzfeld entspricht somit nicht mehr dem experimentell bestimmten H_{res} , und es gilt:

$$h\nu = g\mu_B\mu_0 (H_{res} \pm H_{int}) \quad (2.6.5)$$

Diese beiden Beispiele verdeutlichen, warum es im Allgemeinen notwendig ist, zur Bestimmung des g-Faktors ESR-Messungen bei verschiedenen Frequenzen ν durchzuführen. Aus der Auftragung der Resonanzmode $\nu(H_{res})$ lässt sich über den Anstieg g bestimmen.

$\nu(H_{res})$ kann aber auch ein nicht lineares Verhalten zeigen, wenn es im System Effekte gibt, die von der Frequenz oder dem Magnetfeld abhängen. Dies gilt z. B. für einen Antiferromagneten, bei dem die Orientierung der magnetischen Momente von der Stärke des externen Magnetfeldes abhängt. Ein solcher Fall wird in Kap. 7.2 durch Gl. (7.2.2) beschrieben.

2.6.2 g-Faktor

Wie bereits in Abschnitt 2.4 erwähnt, kommt es durch die LS-Kopplung zur Beimischung von angeregten, orbitalen Zuständen zum Grundzustand. In zweiter Ordnung Störungstheorie erhält man aus der Kombination von \mathcal{H}_Z und \mathcal{H}_{LS} eine Korrektur der Form:

$$\mathcal{H} = 2\mu_B\mu_0\lambda\vec{H} \cdot \Lambda \cdot \vec{S} \quad (2.6.6)$$

Der Tensor Λ beschreibt dabei die Beimischung der angeregten Zustände $|n\rangle$ zum Grundzustand $|0\rangle$.

$$\Lambda_{ij} = - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|L_i|n\rangle \langle n|L_j|0\rangle}{E_n - E_0} \quad (2.6.7)$$

Verkürzt lässt sich die Differenz der Energien auch durch die Lücke zum angeregten Zustand mit $\Delta_{n-1} = E_n - E_0$ bezeichnen. Die Korrektur in Gl. (2.6.6) hat dieselbe Form wie der Zeeman-Term (2.2.1), weshalb man den Tensor Λ in den effektiven g-Tensor integriert. Für die meisten Systeme lässt sich der g-Tensor als Diagonalmatrix darstellen:

$$g = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix} \quad (2.6.8)$$

Für eine beliebige Orientierung des externen Magnetfeldes \vec{H} erhält man dann folgenden Wert für g :

$$g = \sqrt{g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_z^2 \cos^2 \theta} \quad (2.6.9)$$

Dabei stellen φ und θ die Winkel von \vec{H} zu den Hauptachsen des g-Tensors in der für Kugelkoordinaten üblichen Notation dar.

Als Beispiel soll ein Cu^{2+} -Ion in einer gestreckt oktaedrischen Koordination betrachtet werden, da dieser Fall in Kapitel 4 relevant ist. Cu^{2+} besitzt eine $3d^9$ -Konfiguration und kann daher als eine Schale aufgefasst werden, die mit einem Loch besetzt ist. Die Kristallfeldaufspaltung entspricht dem in Abb. 2.4.2 dargestellten Schema in umgekehrter Reihenfolge, da ein Loch-Bild verwendet wird. Der Grundzustand besitzt somit nur eine Entartung in Bezug auf den Spin mit $S = 1/2$, das Bahnmoment ist ausgelöscht ($L \approx 0$). Durch

die LS-Kopplung werden dem Grundzustand angeregte Zustände im Abstand Δ_0 und Δ_1 beigemischt (s. Abb. 2.4.2). Aufgrund der symmetrischen Koordination gilt $g_x = g_y = g_\perp$ und $g_z = g_\parallel$, wobei die Bezeichnung in Bezug auf die lange Achse des Oktaeders gewählt wurde. Die Winkelabhängigkeit vereinfacht sich zu:

$$g = \sqrt{g_\perp^2 \sin^2 \theta + g_\parallel^2 \cos^2 \theta} \quad (2.6.10)$$

Außerdem ergibt sich mit Gl. (2.6.6) und Gl. (2.6.7):

$$\begin{aligned} g_\parallel &= 2 - \frac{8\lambda}{\Delta_0} \\ g_\perp &= 2 - \frac{2\lambda}{\Delta_1} \end{aligned} \quad (2.6.11)$$

Da für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante in mehr als halb gefüllten Schalen $\lambda < 0$ gilt, erhält man in diesem Fall $g_\parallel > g_\perp > 2$.

2.6.3 Linienform und -breite

Bei der Betrachtung der Linienbreite ΔH unterscheidet man zwischen homogener und inhomogener Verbreiterung.

Als homogene Verbreiterung versteht man eine intrinsische Linienbreite, die jeder Spin als Einzelnes besitzt. Die Linienbreite wird dann durch die Summe der longitudinalen und transversalen Relaxationsraten $1/T_1$ und $1/T_2$ bestimmt. Diese definieren, wie lange ein System in einem angeregten Zustand verbleibt. Da jeder angeregte Zustand nur eine endliche Lebensdauer besitzt, ergibt sich aus der Heisenbergschen Unschärferelation automatisch eine minimale Linienbreite, was man im Englischen als „life time broadening“ bezeichnet. T_1 wird auch als Spin-Gitter-Relaxationszeit bezeichnet, da sie die Wechselwirkung der Spins mit dem Kristallgitter beschreibt. Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 stellt hingegen ein Maß für die Wechselwirkungen der Spins untereinander dar (verschiedene Atome). Durch die Wechselwirkung zwischen Spins kann es zu paarweisen Spin-Flips kommen, die die Gesamtenergie nicht ändern, aber für eine endliche Lebensdauer der Zustände sorgen. Da T_1 hingegen mit einer Änderung der Energie verbunden ist, gilt in Festkörpern meist $T_1 \gg T_2$, womit die Linienbreite in einem ESR-Experiment durch $1/T_2$ dominiert wird.

$$\Delta H \propto \frac{1}{T_2} \quad (2.6.12)$$

Für isolierte Spins ($T_2 \rightarrow \infty$) erwartet man somit eine geringe und für stark gekoppelte Spins ($T_2 \rightarrow 0$) eine große homogene Verbreiterung.

Homogen verbreiterte Resonanzlinien lassen sich durch eine Lorentz-Funktion wie folgt beschreiben:

$$I_L(H) = \frac{2}{\pi \Delta H} \left[1 + \left(2 \frac{H - H_{res}}{\Delta H} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.6.13)$$

Die inhomogene Verbreiterung ist auf unterschiedliche Resonanzfrequenzen bzw. Resonanzfelder der Spins im untersuchten Ensemble zurückzuführen. Das Signal stellt dann eine Überlagerung aus vielen Resonanzlinien dar und kann mit einer Gauß-Funktion beschrieben werden:

$$I_G(H) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{2}{\Delta H} \exp \left[- \ln 2 \left(2 \frac{H - H_{res}}{\Delta H} \right)^2 \right] \quad (2.6.14)$$

Es gibt verschiedene Ursachen für die inhomogene Verbreiterung, so z. B. die Inhomogenität des externen Magnetfeldes oder eine nicht aufgelöste Hyperfeinstruktur. Eine Hauptursache stellt meist allerdings die anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung dar (s. Kap. 2.5.1), die zu lokal unterschiedlichen internen Feldern führt. Unordnung im Kristallgitter wie bei Spinglaszuständen führt ebenfalls zu einer inhomogenen Verteilung von internen Feldern und somit zur inhomogenen Verbreiterung. In Systemen mit inhomogener Verbreiterung beschreibt man die Linienbreite mit einer effektiven Relaxationszeit T_2^* .

Die Linienbreite kann außerdem von dynamischen Effekten beeinflusst werden. Durch schnelle Fluktuationen der Magnetfelder, die zwischen den Spins durch die Austauschkopplung vermittelt werden, kann es zu einer effektiven Mittelung des lokalen Magnetfeldes kommen. Die lokalen Spins spüren demnach ein homogeneres Feld. Dieser Effekt wird im Englischen als „exchange narrowing“ bezeichnet, da er die inhomogene Verbreiterung wieder vermindert. Auch die Linienform geht in diesem Fall wieder zu einer Lorentz-Funktion über. Werden die Fluktuationen durch zunehmende statische magnetische Korrelationen verlangsamt, wie es z. B. in der Nähe von magnetischen Ordnungsübergängen der Fall ist, nimmt auch das „exchange narrowing“ ab und es kommt erneut zu einer Verbreiterung der Linie.

Welcher der beschriebenen Effekte dominiert, kann sich von System zu System stark unterscheiden und äußert sich in der Linienform sowie der Winkel- und Temperaturabhängigkeit von ΔH . Daher ist die Untersuchung der Linienbreite von besonderem Interesse, um ein System zu charakterisieren.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 X-Band-Spektrometer

3.1.1 Aufbau

Mit X-Band wird der Frequenzbereich $\nu = 8 - 12$ GHz bezeichnet, das verwendete Spektrometer arbeitet bei einer Mikrowellenfrequenz von $\nu = 9,56$ GHz. Es handelt sich um ein kommerziell erhältliches EMX-Spektrometer von Bruker [147], das mit einem rechteckigen Resonator ausgestattet ist. Innerhalb des Resonators bilden die Mikrowellen stehende Wellen aus, wobei es sich in diesem konkreten Fall um die TE_{103} -Mode handelt. Die Probe wird auf einen Quarzglashalter geklebt und in der Mitte des Resonators positioniert. Für pulverförmige oder flüssige Proben stehen Quarzglasröhrchen zur Verfügung. Die Probenposition ist so gewählt, dass die magnetische Komponente der elektromagnetischen Wellen H_1 maximal und die elektrische Komponente E_1 minimal ist, wodurch man das Auftreten von nicht resonanter dielektrischer Absorption minimiert.

Das Spektrometer ist mit einem Elektromagneten ausgestattet, dessen maximales Magnetfeld bei $\mu_0 H_{max} = 0,9$ T liegt. Durch ein Goniometer ist es möglich, die Probe in Bezug zum externen Feld zu rotieren. Für eine sehr präzise Messung des externen Feldes H steht ein NMR-Sensor und für die Frequenz ν ein Frequenzzähler zur Verfügung. Außerdem arbeitet das Spektrometer mit einer Feldmodulation, was den Einsatz eines Lock-in-Verstärkers ermöglicht. Auf diese Weise wird ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis erzielt, was die Sensitivität des Spektrometers erhöht. Als Folge wird in den Spektren die Ableitung der Absorptionskurve nach dem externen Magnetfeld dI/dH aufgenommen und nicht die Absorptionskurve an sich. Die Linienbreite wird dann oft als sogenannte „Peak-to-Peak“-Breite ΔH_{pp} angegeben, die dem Abstand zwischen dem Maximum und Minimum des Resonanzsignals entspricht (s. Abb. 2.6.1). Je nach Linienform lässt sich ΔH_{pp} in die Halbwertsbreite ΔH umrechnen. Es gilt $\Delta H = \sqrt{3}\Delta H_{pp}$ für lorentzförmige und $\Delta H = \sqrt{2\ln 2}\Delta H_{pp}$ für gaußförmige Linien [108]. Typischerweise liegt die Modulationsfrequenz bei 100 kHz und die Modulationsamplitude im Bereich $B_m = 0,01 - 1$ mT. Die Amplitude B_m sollte we-

sentlich kleiner als die Linienbreite gewählt werden, um eine künstliche Verbreiterung und Verzerrung des Resonanzsignals zu vermeiden.

Zur Temperatursteuering ist das Spektrometer mit einem Helium-Fluss-Kryostaten inklusive ITC503 Controller von Oxford Instruments ausgestattet. Die Teile des Kryostaten, die sich innerhalb des Resonators befinden, bestehen ebenfalls aus Quarzglas. Es lassen sich Temperaturen im Bereich $T = 3,7 - 300$ K einstellen. Der Resonator verfügt über zwei seitliche Zugänge, über die z. B. Licht eingestrahlt werden kann und die für die Positionierung einer Referenzprobe genutzt wurden, wie es im folgenden Abschnitt 3.1.2 beschrieben wird.

Des Weiteren steht für das X-Band-Spektrometer ein Aufbau für elektrisch detektierte ESR (EDMR) zur Verfügung [87]. In dieser Methode wird nicht die Absorption der Mikrowellen, sondern die Widerstandsänderung in der Probe detektiert. Da sich Strom- und Spannungsänderungen sehr genau messen lassen, besitzt diese Methode prinzipiell eine sehr hohe Sensitivität. In einem konventionellen ESR-Experiment benötigt man immer ein Ensemble von Spins, das groß genug ist, um die Änderung in der Mikrowellenleistung zu detektieren. Voraussetzung für die elektrische Detektion ist allerdings eine Widerstandsänderung in der Probe durch die resonante Anregung der Spins. Es ist darauf zu achten, dass möglichst wenig elektrisch leitendes Material in den Resonator gebracht wird, da dieses die Ausbreitung der Mikrowellen stört. Je nach den Anforderungen der Messungen können verschiedene Probenhalter mit zwei, vier oder fünf Kontakten hergestellt werden. Dazu werden Quarzglasstreifen verwendet, auf die Au/Cr-Leiterbahnen aufgedampft werden. Durch das Verwenden von verschiedenen Masken ist es möglich, die Anordnung der Kontakte flexibel zu wählen. Dadurch lassen sich z. B. auch Halter für eine Vier-Punkt-Messung mit zusätzlichem Back-Gate-Kontakt realisieren.

3.1.2 Kalibrierung Suszeptibilität

Die Intensität, oder genauer formuliert die Fläche unter der Absorptionskurve A , eines ESR-Signals hängt von der absoluten Anzahl der angeregten Spins N ab. Daher kann durch die Messung von A die Spinsuszeptibilität χ bestimmt werden. Dazu verwendet man eine Referenzprobe, die eine bekannte Anzahl von Spins enthält, und bestimmt das Verhältnis A/A_0 (Subskript 0 für die Referenz). Das experimentelle Vorgehen zur Bestimmung von N aus A soll in diesem Abschnitt erläutert werden.

Grundlegend ist für die theoretische Berechnung der Fläche unter der Absorptionskurve A die Kenntnis einer ganze Reihe von experimentellen und theoretischen Größen nötig. Misst man die Referenz parallel zur eigentlichen Probe und somit unter den gleichen Be-

dingungen, so entfällt im Verhältnis A/A_0 der Einfluss einiger experimenteller Größen wie z. B. der Modulationsamplitude B_m . Weiterhin berücksichtigt werden müssen die Magnetfeldkomponente der Mikrowellen an der Probenposition H_1 und die theoretische Intensität der Absorptionslinie I^{theo} , die sich aus der Übergangswahrscheinlichkeit für die Anregung U , dem Spin S und dem g-Faktor ergibt [32]:

$$I^{theo} = \frac{\pi^2 g \mu_B \nu^2 h}{(2S + 1) k_B T} \cdot U \quad (3.1.1)$$

Dabei ist ν die Mikrowellenfrequenz, T die Temperatur und π , μ_B , h und k_B stehen für die üblichen Konstanten. Als Referenzprobe wird ein Rubinkristall verwendet, der aus Al_2O_3 besteht, in dem Cr^{3+} -Ionen die Al^{3+} -Ionen teilweise ersetzen. Das ESR-Signal der Cr^{3+} -Ionen ($S = 3/2$) ist höchst anisotrop in g_0 und U_0 und wurde für die Referenzprobe zusammen mit der Gesamtanzahl an Cr^{3+} -Ionen N_0 detailliert erfasst [31, 32]. Durch die Anisotropie in g_0 kann die Orientierung des Rubinkristalls so gewählt werden, dass sich die Resonanzlinien von Probe und Referenz im Spektrum nicht überlagern. Für die Messungen wird der Rubinkristall bei Raumtemperatur gehalten, da g_0 und U_0 für diese Temperatur kalibriert wurden. Damit gilt für das Verhältnis der Flächen unter den Absorptionskurven [32]:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{\langle H_1^2 \rangle}{\langle H_1^2 \rangle_0} \cdot \frac{I^{theo}}{I_0^{theo}} \cdot \frac{N}{N_0} \quad (3.1.2)$$

Dabei wird die Mittelung in $\langle H_1^2 \rangle$ über das Volumen der Probe bzw. der Referenz durchgeführt. Misst man eine Probe bei $T < 300$ K, so wird der Rubinkristall an einer anderen Stelle im Resonator platziert, die sich außerhalb des Kryostaten befindet. Für diese Anordnung wurde das Verhältnis der Magnetfeldkomponenten der Mikrowellen H_1 mithilfe einer zweiten Rubinreferenz in einem eigenständigen Versuch bestimmt. Für das Beispiel eines Probensystems mit einem isotropen g-Faktor und $S = 1/2$ lässt sich die Übergangswahrscheinlichkeit mit $U = 1/4$ leicht berechnen [5, 32], und es ergibt sich aus Gl. (3.1.1) und Gl. (3.1.2):

$$\frac{A}{A_0} = \frac{\langle H_1^2 \rangle}{\langle H_1^2 \rangle_0} \cdot \frac{g T_0}{2 g_0 T U_0} \cdot \frac{N}{N_0} \quad (3.1.3)$$

Unter der Voraussetzung, dass g und T bekannt sind bzw. ebenfalls ermittelt wurden, lässt sich auf diese Weise aus der Messung von A und A_0 die Gesamtanzahl der Spins N in einer Probe bestimmen.

3.2 Hochfeld-ESR

3.2.1 Aufbau

In der Hochfeld-ESR (HF-ESR) arbeitet man mit Mikrowellenfrequenzen bis zu $\nu \approx 1$ THz. Durch die Aufnahme von Spektren bei verschiedenen Frequenzen ν hat man den großen Vorteil, dass man aus der Auftragung $\nu(H_{res})$ den g-Faktor präzise bestimmen kann (s. Kap. 2.6.1). Außerdem lassen sich durch die Verwendung von hohen Feldern und hohen Frequenzen eine größere Vielzahl von Materialien untersuchen, z. B. Systeme mit großer Anregungslücke oder eng zusammenliegenden g-Werten. Ein Nachteil ist die geringe Verfügbarkeit von Mikrowellenquellen, weshalb man oft mit Frequenzmultiplikatoren arbeitet, was allerdings eine geringere Mikrowellenleistung zur Folge hat. Auch werden im Gegensatz zum X-Band-Spektrometer in der Regel keine Resonatoren verwendet, um die Frequenz frei wählen zu können. Beides führt zu einer geringeren Sensitivität im Vergleich zum X-Band-Spektrometer.

In den HF-ESR-Aufbauten im IFW Dresden können verschiedene Kombinationen von Kryostaten und Mikrowellenquelle/-analysator verwendet werden, wobei Letztere in Abschnitt 3.2.2 genauer behandelt werden. Es stehen drei Kryostaten mit supraleitenden Spulen zur Verfügung. Die Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich mit einem System von Oxford Instruments mit einem maximalen Magnetfeld von $\mu_0 H_{max} = 16$ T durchgeführt. Bei den beiden anderen Apparaturen handelt es sich um einen Kryostaten mit optischem Zugang, ebenfalls von Oxford Instruments ($\mu_0 H_{max} = 11$ T), und einen Kryostaten von Cryogenic Limited ($\mu_0 H_{max} = 14$ T), der ohne externe Kryoflüssigkeiten arbeitet. Im verwendeten Oxford-Kryostaten wird die Temperatursteuerung durch ein sogenanntes VTI („variable temperature insert“) geregelt, mit dem man Temperaturen im Bereich $T = 2 - 300$ K einstellen kann. Es steht außerdem noch ein zweiter Einsatz für sehr tiefe Temperaturen bis zu $T = 300$ mK zur Verfügung.

Die Proben werden, wie in Abb. 3.2.1 dargestellt ist, in einem Probenstab platziert, der wiederum in das VTI eingesetzt wird. Innerhalb des Probenstabs propagieren die Mikrowellen in zylindrischen Hohlleitern, deren Durchmesser wesentlich größer ist als die Wellenlänge. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass die Mikrowellenfrequenz quasikontinuierlich eingestellt werden kann. Es existieren zwei verschiedene Probenstäbe, in denen entweder in Transmission oder in Reflexion gemessen wird und deren Aufbau in Referenz [119] detailliert beschrieben ist. Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Messungen wurden mit dem Transmissionsprobenstab aufgenommen (s. Abb. 3.2.1). Dabei werden die Mikrowellen auf ihrem Weg von der Quelle zum Detektor durch die Probe geleitet. Der Transmissionsprobenstab eignet sich daher nicht für leitfähige Proben, für die aber der Reflexionsprobenstab

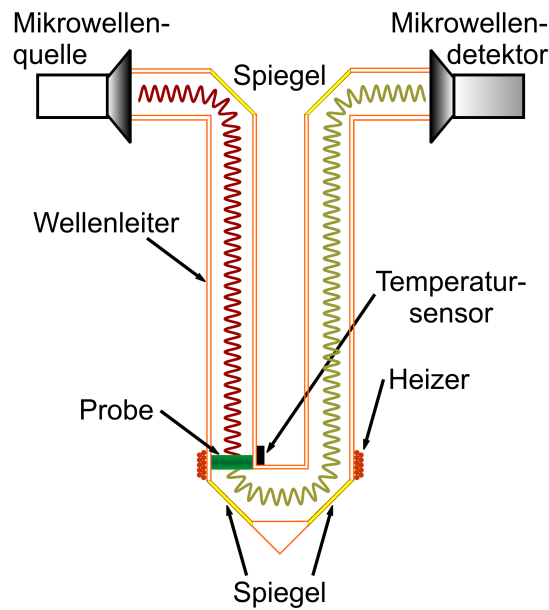


Abbildung 3.2.1: Schematische Darstellung des Transmissionsprobenstabs für den HF-ESR-Aufbau. Grafik entnommen aus Referenz [7].

verwendet werden kann. Zusätzlich zu den beiden beschriebenen Probenstäben stehen auch noch eine Reihe von Resonatoren im Frequenzbereich $\nu = 50 - 100$ GHz zur Verfügung [87].

3.2.2 Mikrowellenquellen/-analysatoren

Für die Erzeugung und Detektion von Mikrowellen im Hochfrequenzbereich stehen drei verschiedene Systeme zur Verfügung: eine BWO-Quelle mit Bolometer, ein MVNA von AB Millimetre und ein PNA von Agilent Technologies.

Ein „Backward Wave Oscillator“ (BWO) [3] erzeugt Mikrowellenstrahlung, indem Elektronen mit Hochspannung von einer Kathode über eine Kammstruktur zu einer Anode beschleunigt werden. Durch die Kammstruktur entstehen periodische Pakete von bewegten Elektronen, sodass es zur Aussendung von elektromagnetischen Wellen kommt. Durch die Variation der Beschleunigungsspannung lässt sich die Frequenz der emittierten Mikrowellen in einem gewissen Bereich kontinuierlich einstellen. Im verwendeten Aufbau lassen sich verschiedene BWOs einsetzen, sodass ein großer Frequenzbereich $\nu \approx 150 - 1120$ GHz abgedeckt werden kann. Der Vorteil dieser Quelle ist die im Vergleich zu den Netzwerkanalysatoren relativ hohe Mikrowellenleistung. Zur Detektion wird ein Bolometer verwendet, das die Intensität der ankommenden Mikrowellen misst.

Bei den beiden anderen Systemen handelt es sich jeweils um Netzwerkanalysatoren, MVNA steht für „Millimeterwave Vector Network Analyzer“ und PNA für „Programmable Net-

work Analyzer“. In beiden Fällen wird die Mikrowellenstrahlung elektronisch erzeugt und detektiert, wozu nicht lineare Festkörperbauelemente wie Schottky- und Gunn-Dioden verwendet werden. Die Funktionsweise des MVNA wird ausführlich in Referenz [49] beschrieben. Ausgehend von einer Grundfrequenz, die durch YIG-Oszillatoren (Yttrium-Eisen-Granat) erzeugt wird, generiert man höhere harmonische Frequenzen, die dann über passende Filter ausgewählt werden. Dadurch nimmt die Intensität mit steigender Mikrowellenfrequenz ab. Der Vorteil der Netzwerkanalysatoren liegt darin, dass sowohl die Amplitude als auch die Phase gemessen wird. Somit erhält man im aufgenommenen Spektrum nicht nur die Absorption, sondern auch die Dispersion und kann eine evtl. auftretende Mischung der beiden zurückrechnen. Sowohl für den MVNA als auch für den PNA sind verschiedene Erweiterungen vorhanden, die jeweils einen gewissen Frequenzbereich abdecken. Mit dem MVNA kann man damit quasikontinuierlich im Frequenzbereich $\nu = 8 - 800$ GHz arbeiten. Bei dem PNA handelt es sich um ein moderneres System, das durch die im Moment vorhandenen Erweiterungen (Keysight Technologies) den Frequenzbereich $\nu = 1 - 330$ GHz nahezu vollständig abdeckt [2].

4 Quasieindimensionale Spinketten:

$\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$

In Kapitel 4 wird die Verbindung $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ behandelt, die eine experimentelle Realisierung einer quasieindimensionalen Spinkette darstellt. Nach der Einleitung und der Einführung in die Kristallstruktur werden Magnetisierungsmessungen präsentiert. Der Schwerpunkt des Kapitels liegt auf den ESR-Untersuchungen, die in Abschnitt 4.4 behandelt werden. Das Thema wurde im Rahmen der Masterarbeit von Julian Zeisner [157] bearbeitet, dessen Betreuung Teil der vorliegenden Doktorarbeit war. Neben den experimentellen Ergebnissen wird auch kurz Bezug auf aktuelle theoretische Arbeiten von Michael Brockmann u. a. [26, 27] genommen, mit dem eine enge Zusammenarbeit auf dem Gebiet besteht.

4.1 Einleitung

Systeme mit reduzierter Dimensionalität sind in der Physik von besonderem Interesse, da ihre theoretische Beschreibung meist einfacher zugänglich ist als im dreidimensionalen Fall und sie außerdem spezielle Phänomene zeigen können. So wurde bereits 1966 durch Mermin u. Wagner [95] gezeigt, dass es in ein- und zweidimensionalen Systemen zu keiner langreichweitigen magnetischen Ordnung kommen kann, da sie durch langreichweitige Fluktuationen unterdrückt wird.

Das erneute Interesse an eindimensionalen Spinketten wurde durch die Fortschritte bei der theoretischen Beschreibung geschürt. So dienen die theoretischen Berechnungen von Brockmann u. a. [27] als Motivation für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen und sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Es wird ein System von Spins \vec{S}_i mit $S_i = 1/2$ betrachtet, die entlang einer (eindimensionalen) Kette angeordnet sind, deren Spin aber in alle drei Raumrichtungen zeigen kann. Den Ausgangspunkt bildet das Heisenberg-Ising-Modell einer Spin-1/2-Kette mit folgendem Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle ij \rangle} \left[S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + (1 + \delta) S_i^z S_j^z \right] \quad (4.1.1)$$

Dabei wird über nächste Nachbarn i und j summiert, deren Spins \vec{S}_i mit den Komponenten S_i^α ($\alpha = x, y, z$) über das Austauschintegral $J > 0$ (antiferromagnetisch) gekoppelt sind. Die Anisotropie des Austauschs wird durch δ beschrieben und bezieht sich auf die z -Komponente, weshalb der Ansatz auch als XXZ-Modell bezeichnet wird. Der Grenzfall $\delta = 0$ entspricht dem isotropen Heisenberg-Modell, für $\delta \rightarrow \infty$ ergibt sich das Ising-Modell. Wie in der theoretischen Physik üblich, wird in dimensionslosen Größen mit der Frequenz ω und dem Magnetfeld h gerechnet. Die Kettenrichtung ist die z -Achse, und es wird angenommen, dass das externe Magnetfeld h parallel zur Kettenrichtung orientiert ist. Die Intensität der ESR-Absorption $I(\omega, h)$ lässt sich durch den Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität $\chi''(\omega, h)$ beschreiben, welche wiederum mit der Spinkorrelationsfunktion $[S^+(t), S^-]$ zusammenhängt.

$$I(\omega, h) = \frac{\omega}{2} \chi''(\omega, h) = \frac{\omega}{2} \frac{1}{2L} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle [S^+(t), S^-] \rangle_T \quad (4.1.2)$$

Dabei sind $S^\pm = S^x \pm iS^y$ die Leiteroperatoren des Gesamtspins, der sich aus der Summe über die Kette mit der Länge L ergibt. $\langle \dots \rangle_T$ steht für das kanonische Mittel bei der Temperatur T . Die entscheidende Aufgabe stellt somit die Berechnung der dynamischen Korrelationsfunktion $[S^+(t), S^-]$ dar. Diese Schwierigkeit kann durch die Betrachtung der Momente von $I(\omega, h)$ umgangen werden, wobei $I(\omega, h)$ als Verteilungsfunktion im Frequenzraum aufgefasst wird. Dieses Prinzip geht auf van Vleck [141] zurück, wobei das erste Moment die Resonanzposition und das zweite Moment die Linienbreite charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Momente nur von statischen Korrelationsfunktionen abhängen, deren Berechnung durch neuerliche Fortschritte für den oben beschriebenen Hamilton-Operator (4.1.1) analytisch möglich ist. Die Betrachtung erfolgt im Frequenzraum (Momente in Einheiten von ω mit h als Parameter), da hier die Korrelationsfunktionen (im Gegensatz zum Feldraum) eine endliche Reichweite haben, was auch den Übergang $L \rightarrow \infty$ vereinfacht. Das Ergebnis ist eine exakte (analytische) Berechnung von $\delta\omega$, der Resonanzverschiebung im Vergleich zum paramagnetischen Limes, und $\Delta\omega$, der integralen Linienbreite, in Abhängigkeit von der Temperatur T , dem Magnetfeld h und der Anisotropie δ . Beide Größen wurden im Frequenzraum berechnet, was nicht dem experimentellen Fall entspricht, in dem bei einer festen Frequenz das Magnetfeld variiert wird. Für die Resonanzverschiebung ist eine Umrechnung über $\delta\omega = -\delta h$ im Grenzfall kleiner Anisotropie ($\delta \ll 1$, $\delta \ll h/J$) möglich. Für die Linienbreite existiert eine solche Relation nur für die Hochtemperaturnäherung ($T \gg J$). Es sei weiterhin angemerkt, dass $\Delta\omega$ die integrale Linienbreite und somit unabhängig von der Linienform ist. Den Vergleich mit dem Experiment erschwert diese Definition allerdings, da es im experimentellen Fall schwierig ist, die Beiträge des

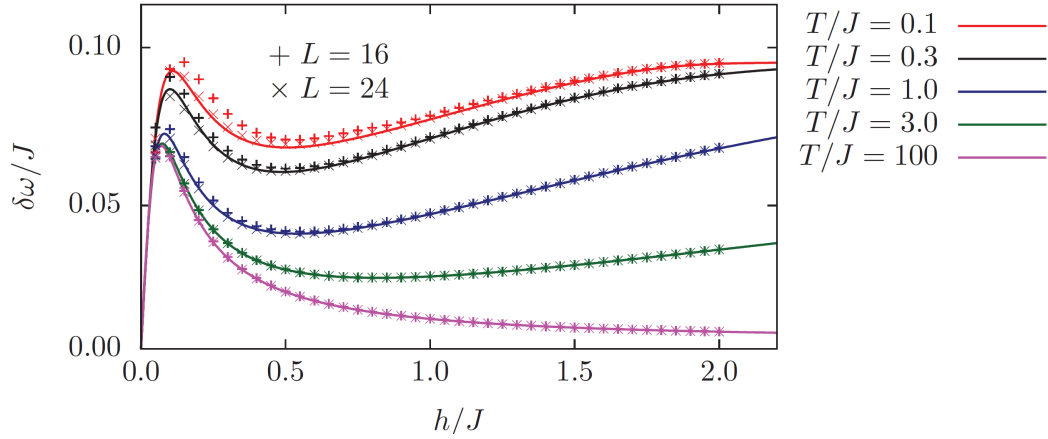


Abbildung 4.1.1: Feldabhängigkeit der Resonanzverschiebung $\delta\omega(h)$ nach Brockmann u. a. [27] für $\delta = -0,1$ und bei verschiedenen Temperaturen, alles in Einheiten von J . Dabei repräsentieren die durchgezogenen Linien die analytische Beschreibung und die Kreuze numerische Berechnungen für Ketten mit einer endlichen Länge L .

Signals weit entfernt vom Zentrum zu bestimmen. Die Resonanzverschiebung $\delta\omega$ als Funktion des Feldes h ist in Abb. 4.1.1 für verschiedene Temperaturen T und eine Anisotropie $\delta = -0,1$ dargestellt. Neben den analytischen Ergebnissen sind auch numerische Werte für endliche Kettenlängen L enthalten. Die stärkste Verschiebung der Resonanzposition ergibt sich für tiefe Temperaturen. Es zeigt sich, dass man mit dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten System $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ ($J = 4,58 \text{ meV}$) und den verfügbaren Magnetfeldern ($B_{\text{max}} = 16 \text{ T}$) im Bereich $h/J \lesssim 0,4$ liegt ($g \approx 2$). In diesem Regime sagt die Theorie von Brockmann u. a. [27] für $\delta\omega(h)$ einen steilen Anstieg mit anschließendem Maximum voraus.

Die Verbindungen $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ und $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ stellen experimentelle Realisierungen von quasieindimensionalen Spinsystemen dar und gehören zu den ersten bekannten Vertretern dieser Gruppe. Man spricht von quasieindimensional, da es in realen Systemen immer eine endliche Zwischenkettenkopplung J' gibt. Zu den beiden Verbindungen existiert eine Reihe von Untersuchungen aus den 1970er-Jahren, worunter für $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ auch einige ESR-Ergebnisse sind. Anfangs wurde vor allem die Linienform des ESR-Signals untersucht [16, 58, 43], da erwartet wird, dass sie für eindimensionale Systeme nicht lorentzförmig ist. Hennessy u. a. [58] stellen allerdings fest, dass bereits sehr kleine Zwischenkettenkopplungen J' ausreichen, um den dreidimensionalen Charakter der Spindiffusion wiederherzustellen, der zu einer lorentzförmigen Linie führt. Es wurden außerdem eine Reihe von winkelabhängigen ESR-Messungen an $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ -Einkristallen durchgeführt,

in denen der g -Tensor bestimmt und die Winkelabhängigkeit der Linienbreite diskutiert wurde [43, 62, 149, 94]. Diese Ergebnisse sind insbesondere für den Vergleich mit den winkelabhängigen Messungen an $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ in Kapitel 4.4.1 nützlich. Für $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ existieren auch ESR-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen [6, 103]. Im Unterschied dazu ist $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ weniger ausführlich untersucht worden, und es wurden nur ESR-Daten von Pal u. a. [105] veröffentlicht (welche auch erneute Messungen an $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ enthalten). Dabei wurde aus winkelabhängigen Messungen der g -Tensor bestimmt. Die Auswertung der Winkelabhängigkeit der Linienbreite hinterlässt allerdings einige offene Fragen. Außerdem existieren keine ESR-Messungen bei tiefen Temperaturen oder hohen Frequenzen. Es sei erwähnt, dass von den gleichen Autoren auch eine Veröffentlichung mit analogen X-Band-ESR-Messungen an $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ mit $x = 0,4$ und $0,7$ existiert [104]. Der Mangel an Informationen über $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ stellt eine zusätzliche Motivation für die ESR-Messungen in der vorliegenden Arbeit dar.

4.2 Kristallstruktur und magnetische Kopplung

$\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ hat eine monokline Kristallstruktur mit der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 11) [97], die in Abb. 4.2.1 dargestellt ist. Die Cu-Ionen besitzen eine gestreckt oktaedrische Koordination durch vier Br- und zwei N-Ionen. Dabei teilen sich Oktaeder benachbarter Cu-Ionen eine Kante und bilden so Ketten entlang der c -Achse. Die Kopplung zwischen benachbarten Cu-Ionen innerhalb einer Kette erfolgt in Form des Superaustausches über je zwei Br-Ionen auf den Ecken der Oktaeder. Die zwei verbleibenden Ecken der Oktaeder, die nicht die Cu-Ionen entlang der Kette verbinden, sind mit N-Ionen besetzt. Diese sind Teil der Pyridinringe NC_5H_5 , welche mit py abgekürzt werden. Die Pyridinringe liegen zwischen den Ketten und führen dadurch zu einem relativ großen Abstand. Benachbarte Ketten sind nur über schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Pyridinringen miteinander gekoppelt. Dadurch lassen sich die Kristalle leicht spalten und bilden meist lange Stäbe oder Nadeln, bei denen die lange Richtung der c -Achse entspricht. Wie in Abb. 4.2.1 zu sehen, existieren zwei nicht äquivalente Arten von Ketten, die sich in der Ausrichtung der Oktaeder unterscheiden. Sie lassen sich durch Gleitspiegelung an der a - c -Ebene ineinander überführen. Die Existenz von zwei nicht äquivalenten Ketten hat Konsequenzen für die ESR-Messungen, da der g -Faktor der Cu-Ionen von der lokalen Symmetrie abhängt. Für die gestreckten Oktaeder erwartet man im Allgemeinen unterschiedliche Werte g_{\parallel} und g_{\perp} parallel bzw. senkrecht zur Oktaederachse (s. Gl. (2.6.11)). Somit kann man für die beiden nicht äquivalenten Ketten mit getrennten Resonanzlinien im ESR-Spektrum rechnen, die

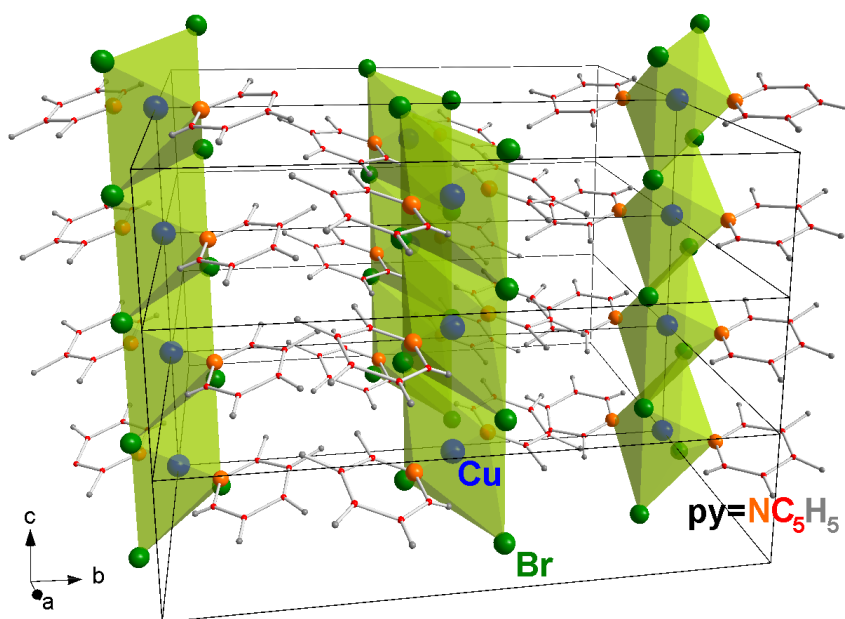


Abbildung 4.2.1: Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$: Cu^{2+} (blau), Br^- (grün) und Pyridinringe ($\text{py} = \text{NC}_5\text{H}_5$ in Orange, Rot und Grau). Eingezeichnet sind die Koordinationsoktaeder der Cu-Ionen (hellgrün), die entlang der c -Achse Ketten bilden, und die Einheitszelle (schwarz).

nur für einige Symmetrierichtungen wie die a - c -Ebene zusammenfallen. Eine ausführliche Diskussion der komplizierten Winkelabhängigkeit erfolgt in Abschnitt 4.4.1.

Die Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ ist sehr ähnlich zu $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$, wobei die Cl-Ionen die Plätze der Br-Ionen besetzen. Sie besitzen dieselbe Raumgruppe, die verschiedenen Ionenradien von Cl und Br führen aber zu leichten Unterschieden in der Kristallstruktur. Ein Unterschied ist die Lage des monoklinen Winkels, der auch die Zuordnung der b -Achse in der Einheitszelle definiert. So liegt in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ der monokline Winkel $\beta = 97,12^\circ$ gegenüber der langen Seite der Einheitszelle ($a = 8,424 \text{ \AA}$, $b = 17,599 \text{ \AA}$, $c = 4,0504 \text{ \AA}$). In $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ beträgt er $\beta = 91,98^\circ$ und steht senkrecht zu der zweitlängsten Seite der Einheitszelle ($a = 16,967 \text{ \AA}$, $b = 8,5596 \text{ \AA}$, $c = 3,8479 \text{ \AA}$) [97].

Für die magnetischen Eigenschaften ist die Kopplung zwischen den magnetischen Cu^{2+} -Ionen ($3d^9$: $S = 1/2$, $L \approx 0$) entscheidend, welche maßgeblich vom Abstand und der Art der Wechselwirkung abhängt. Alle anderen Ionen in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ tragen kein magnetisches Moment. In $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ beträgt der Abstand zwischen benachbarten Cu-Ionen innerhalb der Ketten $c = 4,05 \text{ \AA}$ ($\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$: $c = 3,85 \text{ \AA}$), und sie sind per Superaustausch über je zwei Halogenid-Ionen mit einem Winkel von $89,6^\circ$ ($\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$: $91,7^\circ$) gekoppelt. Der Abstand zwischen den Ketten ist größer und die Kopplung wird durch schwache Van-der-

Waals-Wechselwirkungen vermittelt. In $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ beträgt der Abstand zwischen Cu-Ionen für äquivalente Ketten $8,42 \text{ \AA}$ und für nicht äquivalente Ketten $9,86 \text{ \AA}$ und $10,07 \text{ \AA}$ ($\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$: $8,56 \text{ \AA}$, $9,65 \text{ \AA}$ und $9,76 \text{ \AA}$).

Mit dieser genauen Betrachtung der Kristallstruktur wird deutlich, warum $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ und $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ quasieindimensionale Spinsysteme sind. Die Austauschkopplung innerhalb der Ketten J ist wesentlich stärker als die zwischen den Ketten J' . Für $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ ist $J = 4,58 \text{ meV}$ und für $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ gilt $J = 2,35 \text{ meV}$ [127]. Zu einer langreichweitigen dreidimensionalen Ordnung kommt es nur durch die Kopplung zwischen den Ketten J' , die aus der Übergangstemperatur T_N und J abgeschätzt werden kann. Sie ist wesentlich schwächer als J und beträgt $J' = 0,03 \text{ meV}$ und $J' = 0,05 \text{ meV}$ für $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ und $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ respektive [127]. Die Werte von J und J' verdeutlichen, dass $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ im Vergleich zu $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ die bessere Realisierung einer eindimensionalen Spinkette darstellt, da in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ der Austausch innerhalb der Kette stärker und zwischen den Ketten geringer ist als in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$. Wie schon durch die unterschiedlichen Abstände zwischen den Ketten ersichtlich, muss man bei einer exakten Betrachtung zwischen mehreren J' unterscheiden. Sie ergeben sich aus den unterschiedlichen Kopplungspfaden zwischen den Ketten und sind insbesondere im geordneten Zustand ($T < T_N$) von Bedeutung. Für $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ wurde eine entsprechende Betrachtung in Referenz [103] durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wird der paramagnetische Bereich ($T > T_N$) untersucht, weshalb diese Unterscheidung nicht notwendig ist.

Die hier untersuchten Einkristalle von $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ wurden von Matthias Thede zur Verfügung gestellt, der in Referenz [127] μSR -Untersuchungen und Messungen der Suszeptibilität und Wärmekapazität präsentiert. Dabei wird insbesondere auf die Auswirkungen der Unordnung in den Bindungsverhältnissen eingegangen, die in $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ durch die Substitution im Vergleich zu den reinen Komponenten entsteht. So zeigt sich, dass die Ordnungstemperatur T_N im Vergleich zu den reinen Verbindungen $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ ($T_N = 1,15 \text{ K}$) und $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ ($T_N = 0,72 \text{ K}$) in beiden Fällen durch die Substitution von Cl mit Br bzw. umgekehrt verringert wird. Für das Austauschintegral J wird ein kontinuierlicher Anstieg mit dem Br-Gehalt x von $J = 2,35 \text{ meV}$ in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ zu $J = 4,58 \text{ meV}$ in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ beobachtet. Dieser wird auf die größere Ausdehnung der p -Orbitale in Br im Vergleich zu Cl zurückgeführt. Die beobachteten Änderungen in T_N und J sind jeweils stärker für die Br-reichen Zusammensetzungen, was sich auch in der Sättigungsmagnetisierung zeigt, die unterhalb von T_N bestimmt wurde. Die ESR-Eigenschaften von $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ mit $x = 0,98$ und $0,95$ werden in Abschnitt 4.4.3 behandelt.

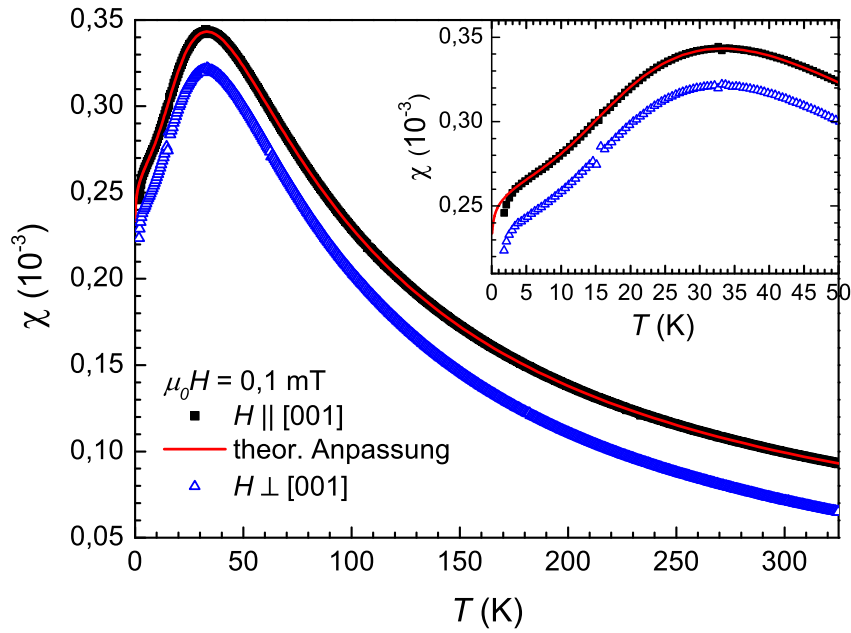


Abbildung 4.3.1: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität $\chi(T)$: gemessen für $\mu_0 H = 0,1$ mT parallel (schwarze gefüllte Quadrate) bzw. senkrecht (blaue offene Dreiecke) zur [001]-Achse. Die rote Linie repräsentiert die theoretische Anpassung (siehe Text).

4.3 Magnetisierungsmessungen

Es wurden Messungen der Suszeptibilität mithilfe eines SQUID-Magnetometers von Quantum Design im dc-Modus durchgeführt. Die dabei aufgenommenen Temperaturabhängigkeiten im Bereich $T = 1,8 - 325$ K sind für zwei Orientierungen des externen Magnetfeldes H in Abb. 4.3.1 dargestellt. Zur Verringerung des Hintergrundsignals wurde auf einen Klebstoff verzichtet und die Probe mit einem langen Streifen Teflonband auf einem Quarzglashalter fixiert. Aus Vergleichsmessungen ohne Probe konnte abgeschätzt werden, dass der Hintergrund von Halter und Teflonband im Vergleich zu den hier gezeigten Messungen weniger als 1 % beträgt. Wie oben beschrieben, handelt es sich bei den $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ -Einkristallen um lange Nadeln oder Stäbe. Diese Probenform bietet sich für Messungen mit H parallel zu der langen Achse der Proben an, was der [001]-Orientierung entspricht. Für die Messungen senkrecht dazu sind die Proben weniger geeignet, da dann eine Korrektur des Signals notwendig sein kann.

Die Messungen zeigen ein typisches Verhalten für eindimensionale Systeme mit einem breiten Bonner-Fisher-Maximum [23] bei $T_{\text{max}} \approx 33$ K. Die Lage des Maximums wird dabei durch das Austauschintegral J bestimmt. Es zeigt sich außerdem ein Abknicken unterhalb

von $T \approx 4 \text{ K}$ (siehe Inset in Abb. 4.3.1), wie es für die Existenz einer Anisotropielücke charakteristisch ist. Es ist daher sinnvoll, die Anisotropie δ , wie sie in Gleichung (4.1.1) definiert wurde, beim Fit der Daten zu berücksichtigen. Die theoretische Anpassung wurde in Analogie zur Referenz [68] von Michael Brockmann durchgeführt, wobei davon ausgegangen wurde, dass die Anisotropieachse parallel zum Feld und den Ketten liegt. Wie man in Abb. 4.3.1 sehen kann, gelingt eine sehr gute Anpassung mit $J = 4,3 \text{ meV}$ ($\hat{=} 50 \text{ K}$), $g = 2,13$ und $\delta = 0,07$. Der bestimmte g-Faktor ist im Einklang mit den ESR-Messungen in Abschnitt 4.4.2. Er geht als Vorfaktor bei der Anpassung von χ ein ($\chi \propto g^2$), weshalb seine Bestimmung im Vergleich zur ESR eher ungenau ist. Der ermittelte Wert für den Austausch $J = 4,3 \text{ meV}$ ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Thede u. a. [127], bei denen $J = 4,6 \text{ meV}$ bestimmt wurde. Der Unterschied ergibt sich höchstwahrscheinlich aus der Berücksichtigung der Anisotropie δ .

Die $\chi(T)$ -Kurve senkrecht zur [001]-Richtung zeigt ein nahezu identisches Verhalten mit geringeren absoluten Werten, was sich auf den Unterschied im g-Faktor zurückführen lässt. Leichte Unterschiede zeigen sich im Hochtemperaturverhalten ($T \gtrsim 50 \text{ K}$), was ein Artefakt der Messung sein könnte. Mögliche Ursachen können Hintergrundsignale, wie z. B. der diamagnetische Betrag zu χ oder die Form der Probe sein. Aus diesem Grund konnte keine erfolgreiche theoretische Anpassung vorgenommen werden. Somit bleibt leider auch der Einfluss der Wahl der Anisotropieachse ungeklärt. Für die Größe der Anisotropie liefern die vorgenommenen Messungen aber eine gute Abschätzung der Größenordnung mit $\delta \approx 0,07$.

4.4 Elektronenspinresonanz

4.4.1 X-Band-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$

In den X-Band-ESR-Messungen an $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ -Einkristallen wurde in allen Spektren eine einzelne lorentzförmige Resonanzlinie beobachtet. Man erkennt in keiner Orientierung des Feldes eine Aufspaltung in zwei Linien für die nicht äquivalenten Ketten, da in diesem Feldbereich die Zeeman-Aufspaltung viel kleiner ist als die Zwischenkettenkopplung ($\Delta g \mu_B \mu_0 H \ll J'$). Die Linienbreite lag bei Raumtemperatur im Bereich $\mu_0 \Delta H \approx 65 - 95 \text{ mT}$, was in Übereinstimmung mit Referenz [105] ist. Das System unterscheidet sich damit deutlich von $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$, für das Linienbreiten von 1 - 2 mT berichtet wurden [62, 149]. Dies ist ein deutliches Indiz für einen stärkeren anisotropen Austausch in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$. Die Linienbreite wird aus dem zweiten Moment M_2 bestimmt, welches im vorliegenden Sys-

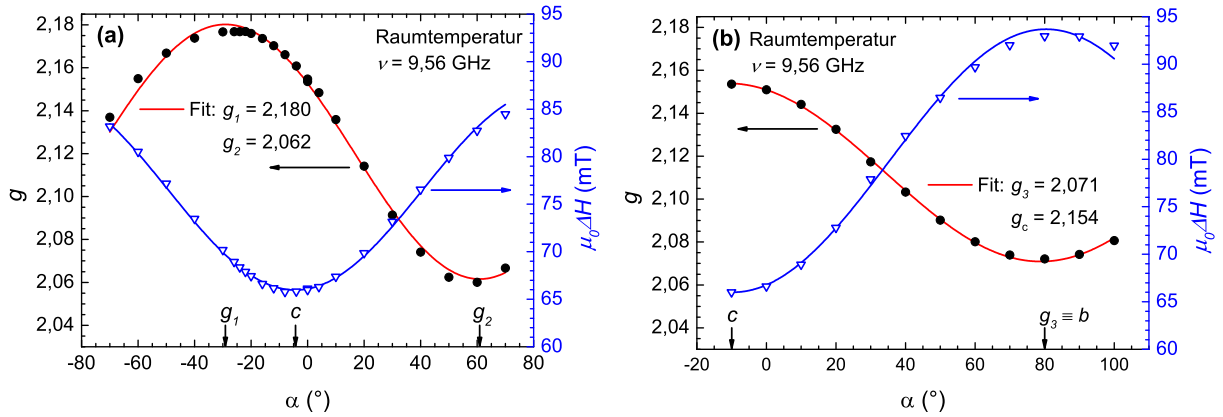


Abbildung 4.4.1: X-Band-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$: Winkelabhängigkeit des g-Faktors und der Linienbreite für die Rotation innerhalb der (a) a - c -Ebene und (b) b - c -Ebene. Die Zuordnung der Ebenen wurde aus den Messungen geschlossen (siehe Text).

tem von der Anisotropie des Austauschs δ dominiert wird ($M_2 \propto (\delta J)^2$). Für Systeme mit starker Austauschkopplung ($J \gg \sqrt{M_2}$) gilt bei hohen Temperaturen ($T \gg J$) [141, 8, 5]:

$$g\mu_B\mu_0\Delta H \approx \frac{M_2}{J} \quad (4.4.1)$$

Dieser Effekt des „exchange narrowing“ führt durch den starken Austausch zu einer schmalen Linie. In diesem Bild spüren die Elektronen durch ihre Austauschkopplung untereinander ein homogeneres Umfeld (s. Kap. 2.6.3). Aus Gl. (4.4.1) folgt für die Anisotropie $\delta \propto \sqrt{\Delta H/J}$. Aus den X-Band-Messungen ergibt sich im Mittel ein Verhältnis $g\mu_B\mu_0\Delta H/J \approx 0,0023$, woraus sich die Anisotropie des Austauschs mit $\delta \approx 0,05$ abschätzen lässt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung aus der Suszeptibilitätsmessung. In den theoretischen Betrachtungen von Brockmann u. a. [27] wird ein anderer Ansatz ohne explizites „exchange narrowing“ verfolgt, bei dem die Linienbreite aus der Wurzel der Varianz resultiert ($\Delta H^2 \propto M_2/M_0 - M_1^2/M_0^2$). In der Hochtemperaturentwicklung ergibt sich in erster Ordnung $\Delta H \propto \sqrt{M_2}$, woraus $|\delta| \propto \Delta H/J$ folgt. Unter Berücksichtigung der weiteren Terme erhält man für die Anisotropie eine wesentlich geringere Abschätzung $|\delta| \approx 0,003$.

In den Abbildungen 4.4.1 und 4.4.2 sind die Winkelabhängigkeiten für den g-Faktor und die Linienbreite in drei verschiedenen Ebenen gezeigt. In den ersten beiden Fällen in Abb. 4.4.1 wurde der Einkristall so aufgeklebt, dass die c -Achse anfangs ($\alpha = 0^\circ$) annähernd entlang des Magnetfeldes H orientiert ist und die Probe anschließend rotiert. Der Unterschied zwischen (a) und (b) in Abb. 4.4.1 ist die Facette des Einkristalls, die zum Halter zeigt,

wodurch sich eine andere Rotationsachse ergibt. Aus dem beobachteten Verhalten von $g(\alpha)$ und $\Delta H(\alpha)$ lassen sich die Messungen den Rotationsebenen zuordnen.

In beiden Fällen zeigt die Linienbreite ein Minimum für H entlang der c -Achse. Der leichte Versatz um 4° bzw. 10° ist auf die experimentelle Unsicherheit beim Aufkleben der Probe zurückzuführen. Ein ähnliches Verhalten von $\Delta H(\alpha)$ mit einem Minimum für die c -Achse wurde auch schon in Referenz [105] berichtet. Die Winkelabhängigkeit des zweiten Moments und somit der Linienbreite wurde für Spinketten ausführlich von McGregor u. Soos [94] behandelt. Für den vorliegenden Fall starker Austauschkopplung ($J \gg g\mu_B\mu_0 H$) besitzt der dominante Term, der aus dem anisotropen Austausch resultiert, folgende Form:

$$M_2 \propto (\delta J)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (4.4.2)$$

Dabei ist θ der Winkel zwischen dem externen Magnetfeld und der Anisotropieachse. Es ergibt sich somit die größte Linienbreite entlang der Anisotropieachse. Im hier betrachteten Fall von $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ bedeutet das, dass die Anisotropieachse senkrecht zur c -Achse liegt. Die Messwerte in Abb. 4.4.1 werden gut durch die Winkelabhängigkeit in Gl. (4.4.2) mit $\Delta H \propto (1 + \cos^2 \theta)$ beschrieben. Eine Anpassung mit $\Delta H \propto \sqrt{1 + \cos^2 \theta}$, die sich im Fall ohne explizites „exchange narrowing“ aus $\Delta H \propto \sqrt{M_2}$ ergeben würde, ist ebenso möglich. Diese Frage lässt sich durch die experimentellen Daten nicht klären, da die Fitfunktionen sehr ähnlich sind.

Da nur eine Resonanzlinie für die beiden nicht äquivalenten Ketten beobachtet wird, kann auch g nur als effektiver, gemittelter Wert behandelt werden. Der neue g -Tensor mit den Werten g_1 , g_2 und g_3 ergibt sich dabei aus der gestreckt oktaedrischen Umgebung der Cu-Ionen mit g_{\parallel} und g_{\perp} [43, 149, 105]. Die lange Achse mit g_1 zeigt dabei entlang der Projektion der Oktaederachse auf die a - c -Ebene (Spiegelebene) und steht in einem Winkel von $\psi = 28,9^\circ$ zur c -Achse. Senkrecht dazu liegen die beiden kurzen Achsen mit g_2 in der a - c -Ebene und g_3 parallel zur b -Achse. Für den g -Faktor in der a - c - bzw. b - c -Ebene ergibt sich folgende Winkelabhängigkeit:

$$g = \sqrt{g_{1/c}^2 \cos^2 \theta + g_{2/3}^2 \sin^2 \theta} \quad (4.4.3)$$

θ ist dabei der Winkel zwischen externen Magnetfeld und der g_1 - bzw. c -Achse. In Abb. 4.4.1 (a) ist das Maximum in $g(\alpha)$ um ca. 25° zur c -Achse verschoben, was annähernd dem Winkel ψ zwischen g_1 - und c -Achse entspricht. Die Winkelabhängigkeit lässt sich gut mit Gl. (4.4.3) anpassen, man erhält $g_1 = 2,180$ und $g_2 = 2,062$. In Abb. 4.4.1 (b) fällt das Maximum in $g(\alpha)$ mit der c -Achse zusammen und die sehr gute Anpassung mit Gl. 4.4.3 ergibt $g_c = 2,154$ und $g_3 = 2,071$. Der Vergleich zu Literaturwerten ($\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$: $g_1 = 2,178$,

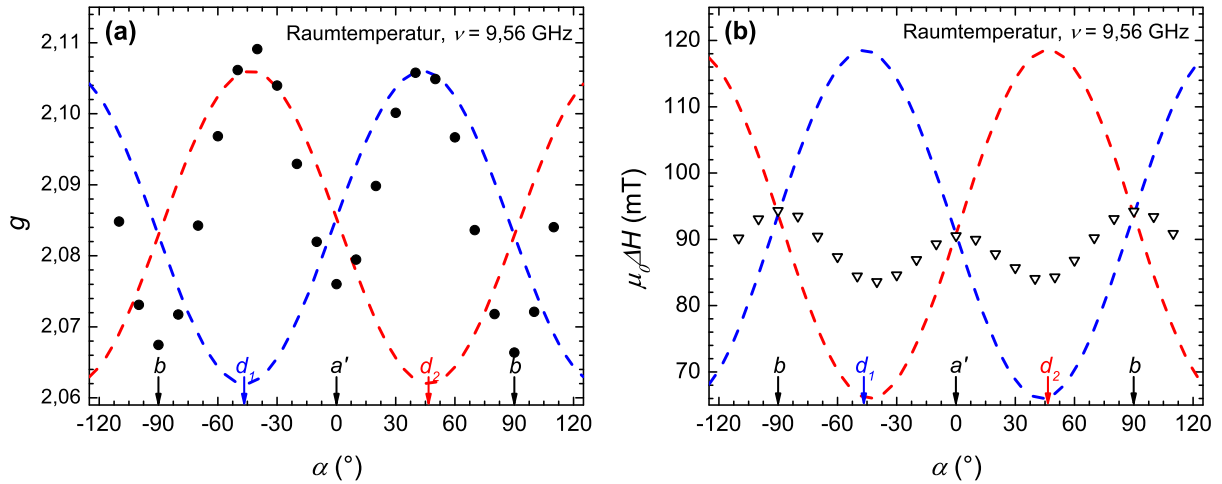


Abbildung 4.4.2: X-Band-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$: Winkelabhängigkeit (a) des g -Faktors und (b) der Linienbreite für die Rotation innerhalb der a' - b -Ebene (senkrecht zu c) in Schwarz. Die gestrichelten Linien sind die erwarteten Verläufe für die beiden nicht äquivalenten Ketten in Rot und Blau (siehe Text).

$g_2 = 2,056$, $g_3 = 2,065$ [105]) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Somit konnte gezeigt werden, dass die Zuordnung von Abb. 4.4.1 (a) zur a - c -Ebene und von Abb. 4.4.1 (b) zur b - c -Ebene gerechtfertigt ist. Für $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ ist die Winkelabhängigkeit $g(\alpha)$ sehr ähnlich, wobei der g -Tensor leicht höhere Werte besitzt: $g_1 = 2,222$, $g_2 = 2,062$, $g_3 = 2,086$ [149]. Für die Linienbreite $\Delta H(\alpha)$ zeigt sich in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ ein anderes Verhalten, da $\Delta H(\alpha)$ in diesem Fall nicht durch die Anisotropie des Austauschs, sondern durch die beiden unterschiedlichen Werte von g dominiert wird [62, 149].

Die Erkenntnis, dass die Anisotropieachse senkrecht zur Kettenrichtung steht, ist bedeutsam für weitere Schlussfolgerungen und wird daher genauer betrachtet. Es ist nützlich, eine neue Achse a' einzuführen, die die Projektion der a -Achse auf die Ebene senkrecht zu c darstellt (in dem monoklinen System gilt nicht $a \perp c$). Da der Austausch von der Kopplung der Cu-Ionen über zwei Br-Ionen abhängt, ist es ein plausibles Bild, dass die Anisotropieachse senkrecht zu der Ebene steht, die durch die Cu- und Br-Ionen innerhalb einer Kette aufgespannt wird. Diese Ebene enthält auch die Kettenachse, unterscheidet sich aber für die beiden nicht äquivalenten Ketten. Im Gesamtsystem existieren somit zwei Anisotropieachsen, die im Folgenden mit $d_{1/2}$ bezeichnet werden. Ausgehend von der Kristallsymmetrie beträgt der Winkel zwischen $d_{1/2}$ und a' $46,6^\circ$ und zwischen $d_{1/2}$ und b $43,4^\circ$. Die Anisotropieachsen d_1 und d_2 stehen demnach fast senkrecht aufeinander. Betrachtet man eine einzelne Kette, so ist g entlang $d_{1/2}$ kleiner, als senkrecht dazu, was sich aus den lokalen g -Werten des Oktaeders ergibt (s. Abb. 4.4.2 (a): gestrichelte Linien).

In Abb. 4.4.2 ist die Winkelabhängigkeit von g und ΔH in der a' - b -Ebene dargestellt. Es zeigt sich jeweils eine Periodizität der Minima und Maxima von ca. 90° , was eine erste Bestätigung für das vorgeschlagene Bild ist. Die Auswertung ist kompliziert, da nicht klar ist, wie sich die gemeinsame Resonanzlinie zweier Signale mit unterschiedlichen g -Faktoren und Breiten im Fall einer endlichen Zwischenkettenkopplung beschreiben lässt. Qualitativ erwartet man eine Dominanz der schmalen Linie sowohl im g -Faktor als auch in der Linienbreite, was besonders in den Grenzfällen einer unendlich breiten oder schmalen Linie leicht verständlich ist. Um mit diesem Bild das Verhalten von $g(\alpha)$ und $\Delta H(\alpha)$ zu erklären, wurden in Abb. 4.4.2 mit gestrichelten Linien die erwarteten Verläufe der einzelnen Signale nach Gl. (4.4.3) und Gl. (4.4.2) eingezeichnet, wie sie sich mit den Werten aus Abb. 4.4.1 ergeben. Im Fall $H \perp d_1$ hat das Signal 1 (blau) einen großen g -Faktor, ist schmal und dominiert somit das Spektrum, da $H \parallel d_2$ gilt und Signal 2 (rot) breit ist. Dieser Fall gilt analog für $H \perp d_2$ und ist in Abb. 4.4.2 an den Maxima von $g(\alpha)$ und den Minima von $\Delta H(\alpha)$ erfüllt. Für Orientierungen dazwischen (die a' und b entsprechen) besitzen die beiden Signale eine vergleichbare Breite, die größer ist als die der dominanten schmalen Linie zuvor. Auch der g -Faktor ist vergleichbar und kleiner als der der dominanten Linie im ersten Fall. Es ergeben sich Maxima in $\Delta H(\alpha)$ und gleichzeitig Minima in $g(\alpha)$. Die beobachtete Winkelabhängigkeit bestätigt somit das Bild von zwei Anisotropieachsen d_1 und d_2 senkrecht zur c -Achse. Die Unterschiede zwischen $g_{a'}$ und g_b (Minima in $g(\alpha)$) sind konsistent mit den Werten für g , wie sie zuvor in Abb. 4.4.1 bestimmt wurden. Die Maxima in $\Delta H(\alpha)$ besitzen für die Richtungen a' und b auch nicht dieselben Werte, was bereits in Abb. 4.4.1 zu beobachten war. Die Ursache könnte darin liegen, dass die Anisotropieachsen $d_{1/2}$ näher an b liegen und somit zu einer größeren Linienbreite führen.

Neben der Winkelabhängigkeit wurde auch die Temperaturabhängigkeit des Resonanzsignals untersucht, die Linienbreite $\Delta H(T)$ ist in Abb. 4.4.3 dargestellt. Die Probe wurde dabei mit der c -Achse parallel zum externen Feld H ausgerichtet, nachdem die Orientierung wie in Abb. 4.4.1 bestimmt wurde. Es zeigt sich ein Anstieg in der Linienbreite von 2,5 mT bei $T = 4\text{ K}$ zu einem Maximum mit 74 mT bei $T = 150\text{ K}$. Im Zuge der Spindiffusionstheorie für eindimensionale Systeme wird erwartet, dass $\Delta H \propto \chi \cdot T$ gilt [6]. Zum Vergleich wurde in Abb. 4.4.3 das Produkt χT eingezeichnet, wie es sich aus den Messungen in Abschnitt 4.3 ergibt. Im Temperaturbereich $T \leq 150\text{ K}$ zeigt sich eine gute Übereinstimmung, wobei die semilogarithmische Skala zu beachten ist. Es sei außerdem erwähnt, dass die Messdaten $\chi(T)$ keiner Korrektur unterzogen werden mussten, wie sie z. B. für die Berücksichtigung eines Hintergrundes durchgeführt werden könnte. In diesem Modell nicht erklärt werden kann das Abfallen von ΔH für $T > 150\text{ K}$, was eine Motivation für weiterführende theoretische Betrachtungen darstellt (siehe unten). In Referenz [6] wer-

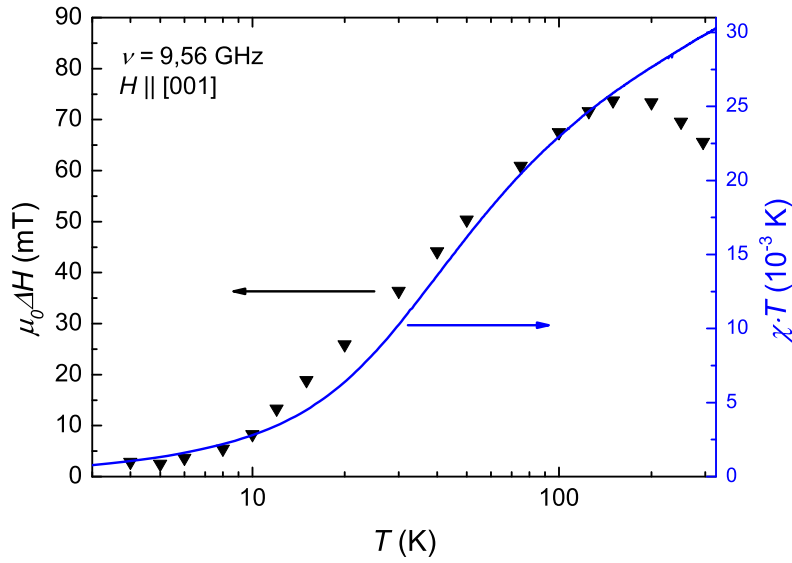


Abbildung 4.4.3: X-Band-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ΔH mit H entlang der $[001]$ -Richtung. Zum Vergleich ist auf der rechten Achse (blau) das Produkt $\chi \cdot T$ für dieselbe Orientierung von H aufgetragen, mit den Werten aus Abb. 4.3.1.

den für $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ neben dem χT -Verhalten ein Minimum bei $T = 5$ K mit $\Delta H = 0,5$ mT und ein steiler Anstieg bis zu 2 mT für geringere Temperaturen beobachtet, dessen Ursache nicht abschließend geklärt werden konnte. Eine Verbreiterung der Resonanzlinie durch das Verlangsamen von Spinfluktuationen in der Nähe des Ordnungsübergangs T_N würde man erst bei wesentlich geringeren Temperaturen erwarten. In der vorliegenden Arbeit wurde kein Anstieg in ΔH für tiefe Temperaturen beobachtet. Der aus den X-Band-Messungen bestimmte g-Faktor zeigt nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit. Für tiefe Temperaturen steigt er mit T leicht an und bleibt für höhere Temperaturen innerhalb der Fehlergrenzen, die durch die Linienverbreiterung zunehmen, konstant.

4.4.2 Hochfeld-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$

Neben den X-Band-Messungen wurden auch Untersuchungen mit dem HF-ESR-Aufbau im Frequenzbereich bis $\nu = 325$ GHz durchgeführt. In Abb. 4.4.4 ist eine Temperaturserie von Spektren bei einer Frequenz $\nu = 79,59$ GHz dargestellt. Für hohe Temperaturen wird eine einzelne Resonanzlinie beobachtet, die für $T \lesssim 30$ K eine Aufspaltung in zwei Signale zeigt. Für $T = 300$ K ist die Aufspaltung nur für hohe Frequenzen ($\nu = 321$ GHz) sichtbar. In einer Frequenzserie bei $T = 4$ K zeigt sich, dass die Aufspaltung mit steigender Frequenz (und Feld) linear zunimmt (vgl. Inset in Abb. 4.4.6). Für die beiden Signalen können aus

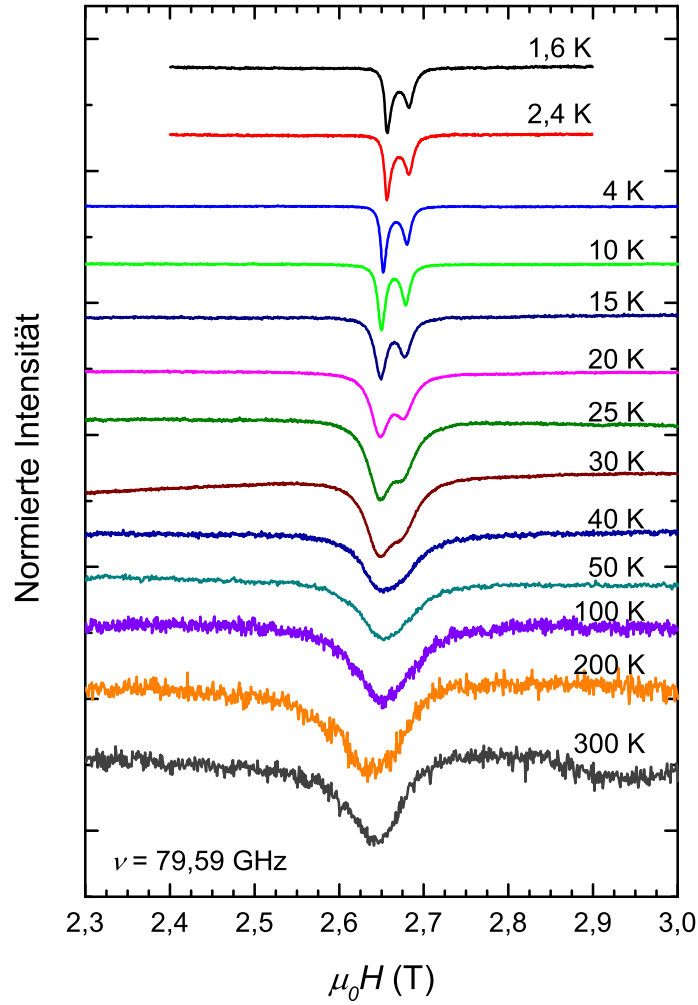


Abbildung 4.4.4: HF-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$: Serie von temperaturabhängigen Spektren. Das externe Magnetfeld H steht in einem Winkel von 6° zur c -Achse (siehe Text).

$\nu(H_{\text{res}})$ die g -Faktoren $g = 2,1498$ und $g = 2,1252$ bestimmt werden ($T = 4\text{ K}$). Es ist naheliegend, die beiden Signale den nicht äquivalenten Ketten zuzuordnen. Für die hier verwendeten Magnetfelder hat die Zeeman-Aufspaltung eine vergleichbare Größe wie die Zwischenkettenkopplung ($\Delta g \mu_B \mu_0 H \sim J'$), wodurch die beiden Ketten für unterschiedliches g kein gemeinsames Resonanzsignal mehr zeigen. Für die Messungen wurde die Probe so aufgeklebt, dass H parallel zur c -Achse sein sollte, dann hätten die Ketten den gleichen Wert für g . Eine Überprüfung der Orientierung mithilfe einer Laue-Kamera ergab eine Fehlorientierung von ca. $6,5^\circ$. Dieser Winkel ist konsistent mit dem Unterschied in den bestimmten g -Faktoren. Nicht erklärt werden kann die unterschiedliche Intensität der beiden Signale, weshalb eine andere Ursache nicht ausgeschlossen werden kann. Denkbar

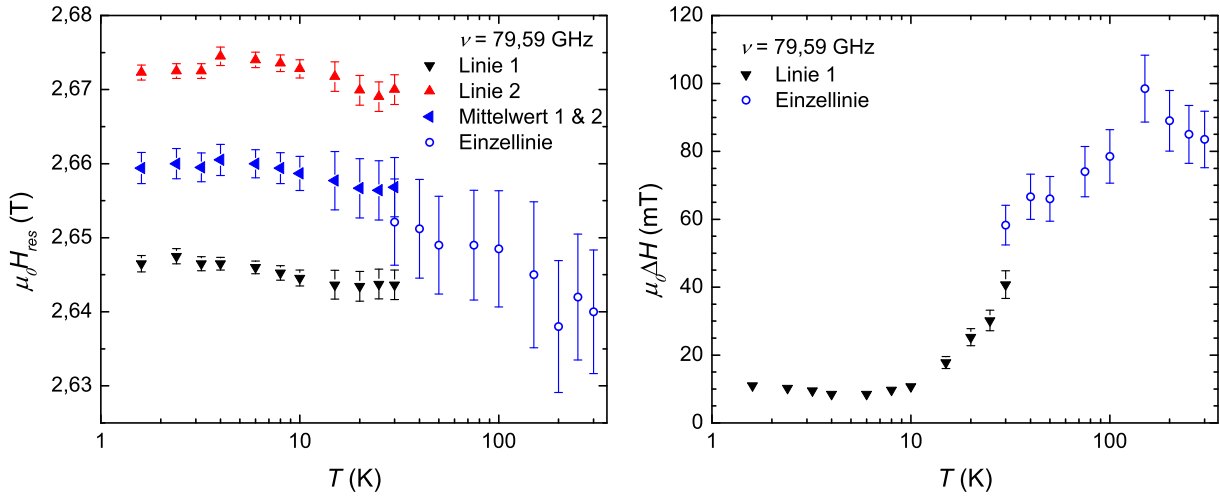


Abbildung 4.4.5: HF-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$: Temperaturabhängigkeit von H_{res} und ΔH , bei $T \leq 30$ K für die aufgespaltenen Linien und bei $T \geq 30$ K für die Einzellinie (vgl. Abb. 4.4.4). Das externe Magnetfeld H steht in einem Winkel von 6° zur c -Achse (siehe Text).

wäre das Vorhandensein eines Kristallzwillings, bei dem eine zweite, leicht veränderte Orientierung vorliegt. Mit den Aufnahmen der Laue-Kamera konnte dieses Szenario allerdings nicht bestätigt werden.

Die aus den Spektren gewonnenen Temperaturabhängigkeiten der Resonanzposition H_{res} und der Linienbreite ΔH werden in Abb. 4.4.5 gezeigt. Die Aufspaltung in zwei Linien erschwert die Auswertung und führt zu Sprüngen beim Übergang von einer zu zwei Linien bei $T \approx 30$ K. Für H_{res} wurde daher auch der Mittelwert von Linie 1 und 2 eingezeichnet. Das Resonanzfeld zeigt eine geringe, aber stetige Abnahme mit steigender Temperatur, wie sie sich auch schon in den X-Band-Messungen angedeutet hatte. Die Linienbreite ist nur für die Linie 1 mit höherer Intensität gezeigt, da ihre Bestimmung für Linie 2 durch die Überschneidung der beiden nur für wenige Temperaturen möglich war. $\Delta H(T)$ zeigt ein ähnliches Verhalten wie in den X-Band-Messungen, mit einem Anstieg bis zu einem Maximum bei $T = 150$ K und einem anschließenden leichten Abfall.

Um die Ursache der Aufspaltung in zwei Linien genauer zu ergründen, wurde eine Probe mithilfe der Laue-Kamera möglichst genau ausgerichtet, sodass die Fehlorientierung zwischen H und der c -Achse im Bereich $\lesssim 1^\circ$ lag. Für die so orientierte Probe wird die Aufspaltung nur noch bei tiefen Temperaturen für $\nu \geq 142$ GHz beobachtet, was im Inset in Abb. 4.4.6 zu sehen ist. Aus der ebenfalls in Abb. 4.4.6 gezeigten Abhängigkeit $\nu(H_{\text{res}})$ konnten für die beiden Signale $g = 2,1450$ und $g = 2,1352$ bei $T = 4$ K bestimmt werden. Der Unterschied in g konnte somit durch die bessere Orientierung reduziert werden, was

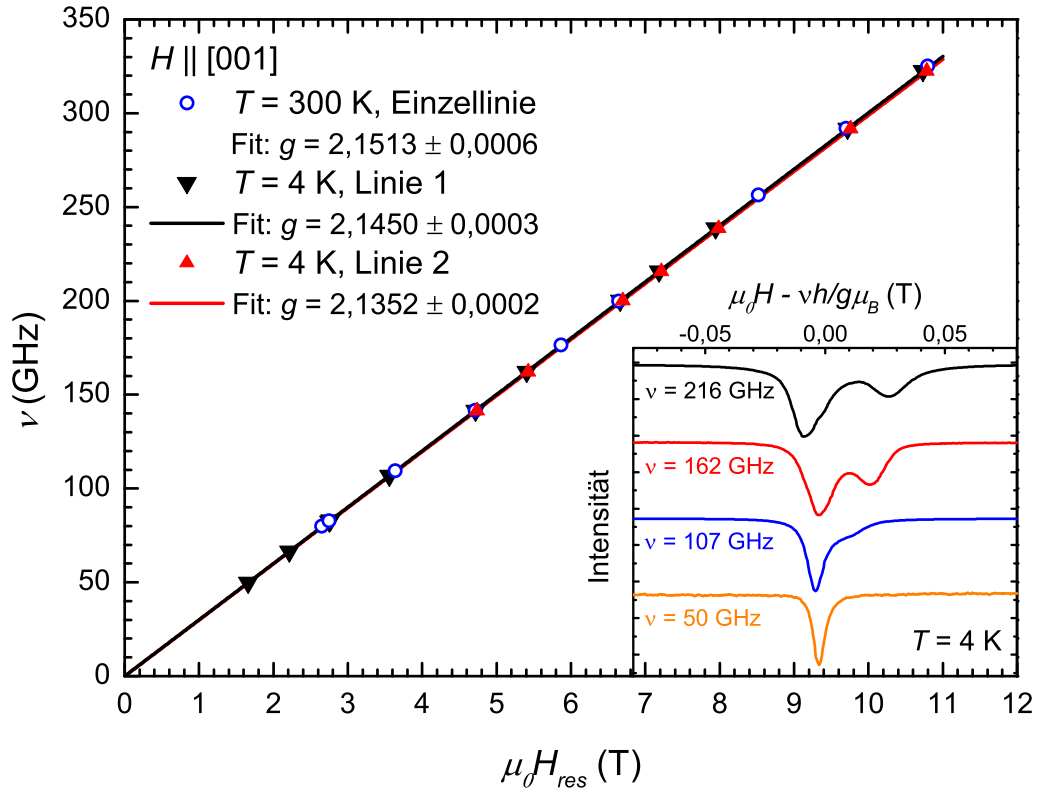


Abbildung 4.4.6: HF-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$: Resonanzfeld-Frequenz-Abhängigkeit $\nu(H_{\text{res}})$ für $T = 300$ K (blaue Kreise) und $T = 4$ K (Dreiecke) mit $H \parallel c$. Bei $T = 4$ K spaltet das Signal für $\nu \gtrsim 140$ GHz in zwei Linien auf, wie in den abgebildeten Spektren im Inset zu sehen ist.

für die nicht äquivalenten Ketten als Ursache für die Aufspaltung spricht. Allerdings zeigte sich auch in diesen Messungen ein Unterschied in der Intensität der Signale. Für $T = 300$ K wurde keine Aufspaltung beobachtet, der ermittelte g-Faktor beträgt $g = 2,1513$. Es zeigt sich somit eine Verschiebung des g-Faktors zu geringeren Werten mit abnehmender Temperatur. Dies ist konsistent mit der Zunahme des Resonanzfeldes ($H_{\text{res}} \propto 1/g$), wie sie in Abb. 4.4.5 gezeigt ist.

4.4.3 $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$

Es wurden zwei Br-reiche Proben mit $x = 0,98$ und $x = 0,95$ im X-Band- und HF-ESR-Bereich untersucht. Die X-Band-Messungen zeigen dabei ein sehr ähnliches Verhalten zu der reinen Verbindung $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$. Der g-Faktor folgt ebenfalls der durch Gl. (4.4.3) beschriebenen Winkelabhängigkeit mit Werten von $g = 2,068 - 2,140$ für $x = 0,98$ und $g = 2,074 - 2,175$ für $x = 0,95$, was im Einklang mit dem für $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ bestimmten

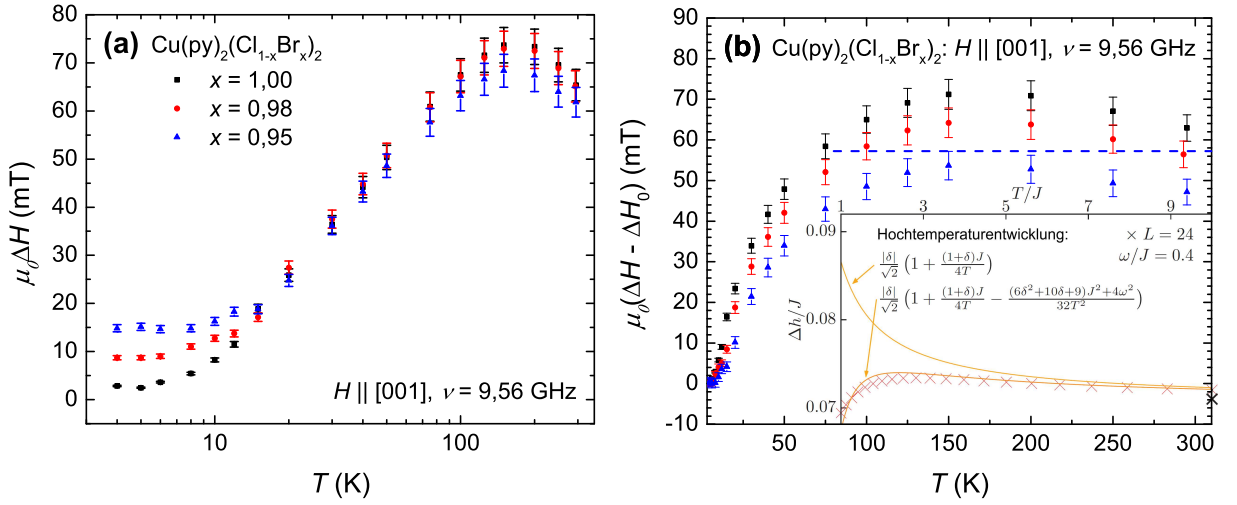


Abbildung 4.4.7: X-Band-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$: Temperaturabhängigkeit von ΔH für H parallel zur c -Achse. (a) Linienbreite wie gemessen mit logarithmischer Temperaturskala, (b) Differenz zu ΔH_0 bei $T = 4$ K mit linearer Temperaturskala. Die gestrichelte Linie zeigt den erwarteten Wert für $x = 0,95$ (siehe Text). Im Inset ist die theoretisch berechnete Linienbreite nach Brockmann u. a. [27] für $\delta = -0,1$ zu sehen.

g -Tensor ist. Auch die Linienbreite hat vergleichbare Werte, folgt der Winkelabhängigkeit in Gl. (4.4.2) und hat ebenfalls ein Minimum entlang der c -Achse. Es kann somit angenommen werden, dass sich die grundlegenden Eigenschaften, wie die lokale Symmetrie und die Ausrichtung der Anisotropieachse, nicht durch den geringen Anteil an Cl geändert haben. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen, die in Referenz [104] für $x = 0,4$ und $0,7$ berichtet wurden. Interessantere Unterschiede zeigen sich in der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite, die in Abb. 4.4.7 (a) dargestellt ist.

Grundlegend folgt auch in $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ die Linienbreite dem Verhalten $\Delta H(T) \propto \chi \cdot T$, und es wird ebenfalls ein Maximum bei $T = 150$ K beobachtet. Es zeigt sich allerdings eine Zunahme von ΔH mit fallendem x für tiefe Temperaturen ($T \lesssim 20$ K) und eine Abnahme bei hohen Temperaturen ($T \gtrsim 100$ K). Die zusätzliche Verbreiterung bei tiefen Temperaturen lässt sich durch die zunehmende Unordnung erklären, wie sie durch die Substitution von Br durch Cl entsteht. Das magnetische Umfeld einiger Cu-Ionen verändert sich durch die Substitution, es kommt zur inhomogenen Verbreiterung. Subtrahiert man den inhomogenen Anteil $\Delta H_0 = \Delta H(T = 4 \text{ K})$ von ΔH wie in Abb. 4.4.7 (b), so erhält man den Anteil, der durch den Austausch dominiert wird. In dieser Darstellung erkennt man noch deutlicher die Abnahme der Linienbreite mit abnehmendem x bei hohen Temperaturen. Bedenkt man, dass für die Linienbreite $\Delta H \propto \delta^2 J$ gilt, ist diese Abnahme

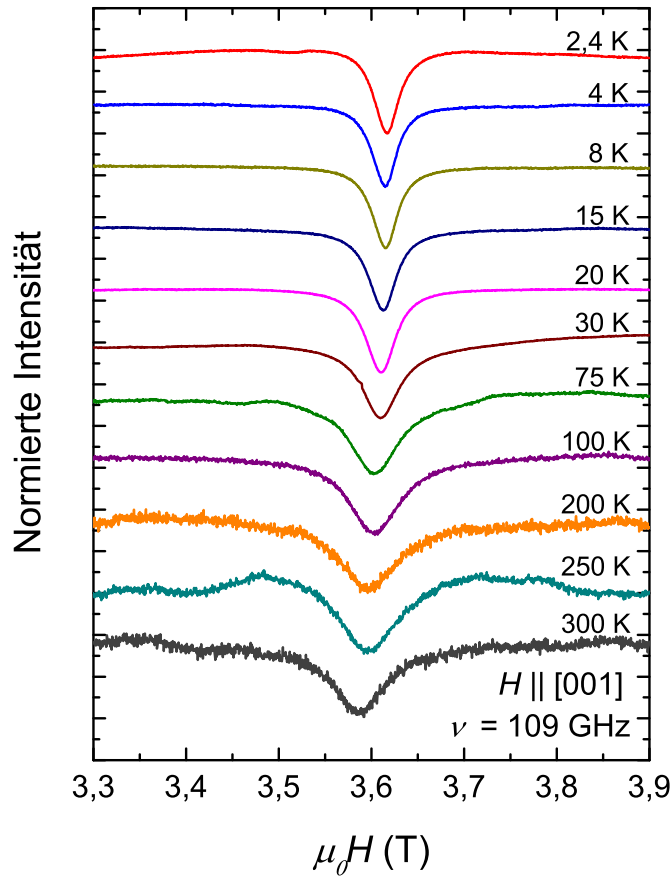


Abbildung 4.4.8: HF-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ für $x = 0,95$: Serie von temperaturabhängigen Spektren. Das externe Magnetfeld H ist parallel zur c -Achse.

zu erwarten, da wie oben beschrieben der isotrope Austausch J mit steigendem Cl-Anteil fällt [127]. Vergleicht man allerdings die Änderung der Linienbreite bei $T = 300\text{ K}$ zwischen $x = 1$ und $x = 0,95$, so zeigt sich, dass sie stärker ist, als man durch die Änderung von J erwarten würde. Der entsprechende, aus der Änderung von J berechnete Wert ist in Abb. 4.4.7 durch eine blaue gestrichelte Linie gekennzeichnet. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich durch die Substitution nicht nur der isotrope Austausch J , sondern auch die Anisotropie δ ändert. Diese Schlussfolgerung ist insbesondere plausibel, wenn man bedenkt, dass sich für die reine Komponente $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ die Linienbreite ΔH im Vergleich zu $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ um einen Faktor von ca. 50 unterscheidet, J aber nur um einen Faktor 2.

In den HF-ESR-Messungen an $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ mit $x = 0,05$ wurde im gesamten Temperatur- und Frequenzbereich eine einzelne lorentzförmige Linie beobachtet, wie man auch in der Temperaturserie in Abb. 4.4.8 sehen kann. Diese Beobachtung stellt erneut die Ursache für die Doppellinie in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ infrage. Die Abwesenheit der Aufspaltung erleichtert allerdings die Auswertung und führt zu kontinuierlichen Verläufen in $H_{\text{res}}(T)$

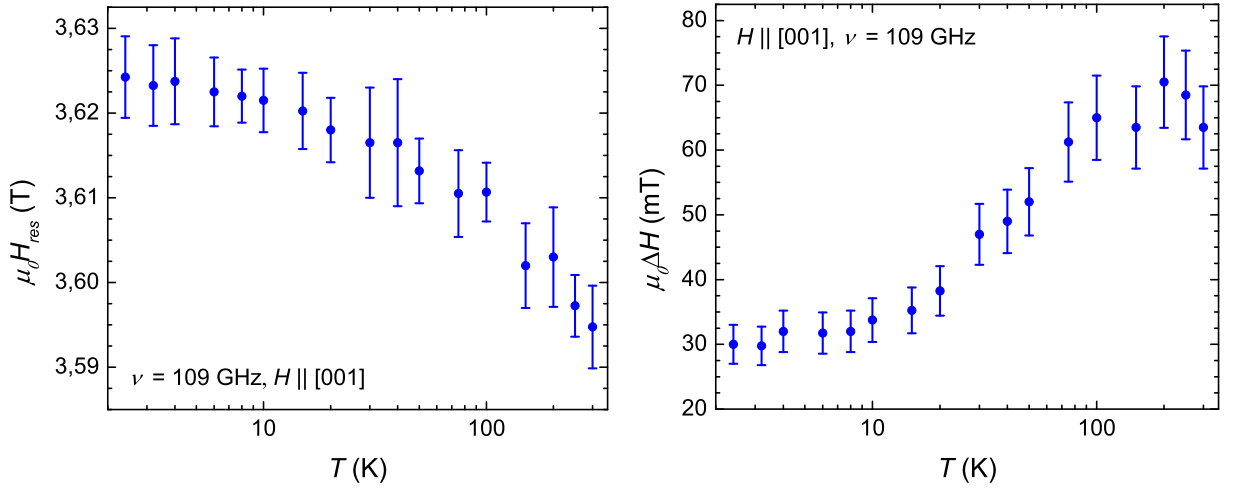


Abbildung 4.4.9: HF-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ für $x = 0,95$: Temperaturabhängigkeit von H_{res} und ΔH . Das externe Magnetfeld H ist parallel zur c -Achse.

und $\Delta H(T)$, wie man in Abb. 4.4.9 sehen kann. Beide Verläufe bestätigen die Beobachtungen in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$. So zeigt das Resonanzfeld eine stetige Abnahme mit steigender Temperatur. Für die Linienbreite wird erneut das Verhalten $\propto \chi \cdot T$ mit einem Maximum um $T \approx 150$ K beobachtet. Analog zu den X-Band-Daten ist ΔH für kleine T größer und für große T kleiner als in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$.

Die Verschiebung des Resonanzfeldes bestätigt sich nochmals bei der Bestimmung der g -Faktoren aus der Resonanzfeld-Frequenz-Abhängigkeit. Aus dieser ergibt sich in Abb. 4.4.10 $g = 2,1672$ für $T = 300$ K und $g = 2,1560$ für $T = 5$ K. Der g -Faktor wird mit sinkender Temperatur kleiner, ähnlich wie in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$.

4.5 Diskussion

Im vorangegangenen Kapitel wurden die magnetischen Eigenschaften von $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ untersucht, einem Vertreter der quasideimensionalen Spinketten. In der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität $\chi(T)$ wurde das für eindimensionale Systeme typische Bonner-Fisher-Verhalten [23] beobachtet. Aus der Anpassung konnte der isotrope Austausch $J = 4,3$ meV bestimmt werden, der in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten ist [127]. Auch für die Anisotropie des Austauschs erhält man eine Abschätzung mit $\delta \approx 0,07$, wobei noch weitere theoretische Betrachtungen vonnöten sind, um die Rolle der Anisotropieachse und ihrer Orientierung zum externen Magnetfeld zu ergründen.

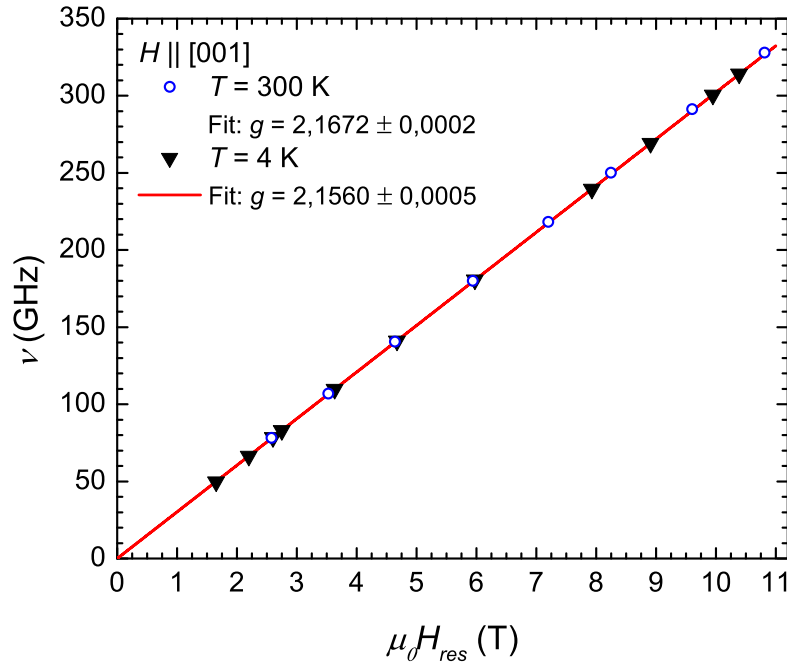


Abbildung 4.4.10: HF-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ für $x = 0,95$: Resonanzfeld-Frequenz-Abhängigkeit $\nu(H_{res})$ für $T = 300$ K (blaue Kreise) und $T = 4$ K (schwarze Dreiecke) mit $H \parallel c$. Die lineare Anpassung in Rot ist für $T = 4$ K eingezeichnet.

In den X-Band-Messungen beobachtet man für alle Orientierungen und Temperaturen eine einzelne, lorentzförmige Resonanzlinie. Darin äußert sich der Einfluss der endlichen Zwischenkettenkopplung J' in zweierlei Hinsicht. Einerseits bewirkt der Austausch zwischen den Ketten eine Mittelung der beiden Signale der nicht äquivalenten Ketten zu einer gemeinsamen Resonanzlinie. Andererseits führt J' zu einer Lorentz-Form des Resonanzsignals, die typisch ist für dreidimensionale Systeme. Die Möglichkeiten für die Ausbreitung von Spinfluktuationen sind in eindimensionalen Systemen geringer als in dreidimensionalen, was sich auch auf die Spinkorrelationsfunktion auswirkt. Als Resultat erwartet man für ideal eindimensionale Systeme eine nicht lorentzförmige Linie, deren dreidimensionaler Charakter aber durch eine kleine Zwischenkettenkopplung J' wiederhergestellt wird [58]. Es zeigt sich in den X-Band-Messungen, dass im Gegensatz zu $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ die Linienbreite in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ durch den anisotropen Austausch $\delta \cdot J$ dominiert wird. Berücksichtigt man explizit den Einfluss des „exchange narrowing“, so erhält man aus der Linienbreite die Anisotropie $\delta \approx 0,05$, was in Übereinstimmung mit dem Wert aus $\chi(T)$ ist.

Die beobachteten Verhalten in $g(\alpha)$ und $\Delta H(\alpha)$ in Abb. 4.4.1 verdeutlichen, dass die Winkelabhängigkeit des g -Faktors und der Linienbreite verschiedene Ursachen haben. Der

g-Tensor wird durch die lokale Symmetrie bestimmt und ergibt sich in diesem Fall aus der oktaedrischen Koordination der Cu-Ionen in den zwei nicht äquivalenten Ketten. Die ermittelten Werte stimmen sehr gut mit Referenz [105] überein, sodass $g(\alpha)$ für die Bestimmung der Orientierung genutzt werden kann. Die Linienbreite $\Delta H(\alpha)$ wird durch die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Cu-Ionen bestimmt, wodurch ihre Symmetrie mit der Kettenrichtung zusammenhängt. Der Austausch J zwischen den Cu-Ionen wird dabei durch je zwei Br-Ionen vermittelt. Anhand der beobachteten Winkelabhängigkeiten $\Delta H(\alpha)$ wurde ein Modell vorgeschlagen, in dem die Anisotropieachse senkrecht zu der Ebene steht, die durch die Kettenachse und die Br-Ionen der jeweiligen Kette aufgespannt wird. Demnach ergeben sich für die nicht äquivalenten Ketten unterschiedliche Anisotropieachsen, die annähernd senkrecht zueinander stehen. Die Bestimmung der Anisotropieachsen (senkrecht zu den Ketten) ist ein bedeutsames Ergebnis, da sie eine Vorhersage für die Ausrichtung der Spins im magnetisch geordneten Zustand darstellt. Das vorgestellte Modell ist somit eine Ergänzung zu bisher noch unveröffentlichten Ergebnissen aus der Neutronenstreuung von Povarov u. Zheludev [109], bei denen im geordneten Zustand der Propagationsvektor der Spinstruktur $(0, 1/2, 1/2)$ bestimmt wurde.

Sowohl in den X-Band- als auch in den HF-ESR-Messungen folgt die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite einem Verhalten $\chi \cdot T$, wie es aus der Spindiffusionstheorie für eindimensionale Systeme erwartet wird [6]. Bei $T \approx 150 \text{ K}$ zeigt sich ein Maximum mit einem flachen Abfall für höhere Temperaturen. Wie man in Abb. 4.4.3 (b) beim Vergleich mit dem Inset sieht, wird ein ähnliches Maximum in $\Delta h(T)$ im theoretischen Modell von Brockmann u. a. [27] vorhergesagt. Im Inset ist die Hochtemperaturentwicklung für die Linienbreite Δh in erster und zweiter Ordnung in J/T dargestellt (durchgezogene Linien). Zusätzlich sind numerische Daten enthalten, die das Verhalten der unteren Kurve bestätigen. Es zeigt sich eine qualitative Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Daten. Für den quantitativen Vergleich muss beachtet werden, dass die theoretischen Definitionen der Linienbreite Δh nicht direkt mit den experimentellen Ergebnissen vergleichbar ist, weshalb noch weitere theoretische Betrachtungen notwendig sind. In den HF-ESR-Messungen wurde insbesondere bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern eine Aufspaltung des Resonanzsignals in zwei Linien beobachtet. Die Ursache der Doppellinie konnte nicht eindeutig geklärt werden. Es wird vermutet, dass sie durch die unterschiedlichen g-Faktoren der nicht äquivalenten Ketten hervorgerufen wird. Eine andere Ursache wie das Vorhandensein eines Kristallzwillings konnte aber nicht ausgeschlossen werden. Das Auftreten der Doppellinie erschwert die Auswertung der Daten, vor allem für die Verschiebung des Resonanzfeldes mit der Temperatur.

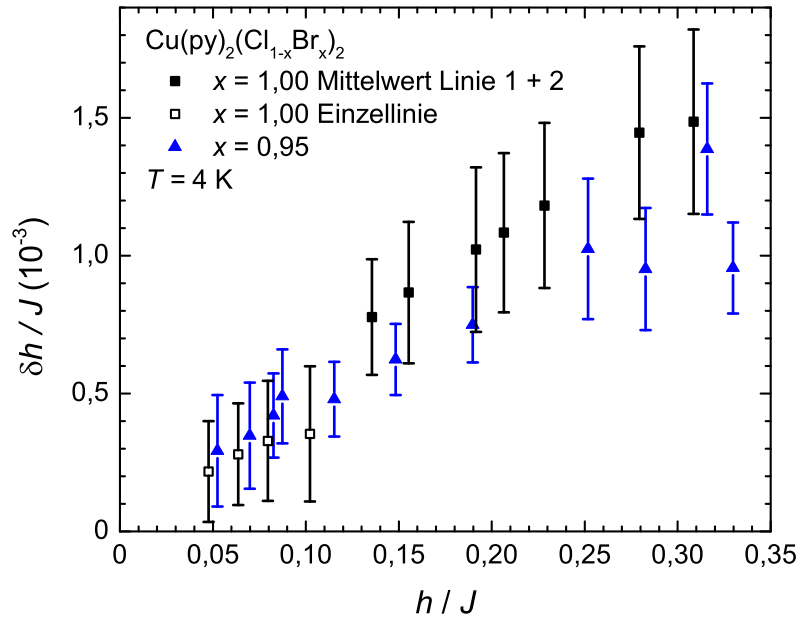


Abbildung 4.5.1: HF-ESR an $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ für $x = 1,00$ und $x = 0,95$: Verschiebung des Resonanzfeldes δh in Abhängigkeit vom externen Feld h , beides in Einheiten von J .

Zum Vergleich mit der Theorie von Brockmann u. a. [27] wurde in Abb. 4.5.1 die Resonanzverschiebung δh bei $T = 4 \text{ K}$ in Abhängigkeit vom Feld h in Einheiten von J dargestellt. Gezeigt sind die Werte δh für $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ ($x = 1$) als Mittelwert aus Linie 1 und 2 und für $x = 0,95$. Es wurden dabei die entsprechenden Definitionen der Größen aus [27] verwendet, wobei sich die Verschiebung auf die höchste gemessene Temperatur $T = 300 \text{ K}$ bezieht. Der theoretische Bezugspunkt ist der paramagnetische Limes $T \rightarrow \infty$, es lässt sich aber auch die Differenz zweier endlicher Temperaturen berechnen. Die Fehler der experimentellen Werte sind relativ groß, da es sich um eine kleine Differenz zweier ähnlicher Werte handelt.

Wie in den theoretischen Betrachtungen vorhergesagt, zeigt sich in Abb. 4.5.1 für δh eine Abhängigkeit von h . Wie sich schon aus den Differenzen in g andeutete, ergeben sich für beide Proben ($x = 1$; $x = 0,95$) positive Werte für δh , die mit dem Feld ansteigen. Das ist konsistent mit der leichten Zunahme in H_{res} (Abnahme in g) mit fallender Temperatur, wie sie in Abb. 4.4.5 und Abb. 4.4.9 beobachtet wurde. Die bestimmte Verschiebung hat die Größenordnung $\delta h/J \approx 10^{-3}$. Die theoretische Vorhersage von Michael Brockmann für $\delta = \pm 0,05$ liegt ca. eine Größenordnung darüber (vgl. Abb. 4.1.1), was auf eine geringe Anisotropie hinweisen könnte. Noch nicht berücksichtigt ist in den theoretischen Berechnungen allerdings die Ausrichtung der Anisotropieachse senkrecht zur Kettenrichtung. Dies könnte

auch eine Erklärung für das falsche Vorzeichen sein, das in den theoretischen Vorhersagen negativ ist ($\delta h = -\delta\omega < 0$). Auch hier sind weiterführende theoretische Untersuchungen erforderlich.

Für das System $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ zeigen die ESR-Untersuchungen grundlegend sehr ähnliche Eigenschaften wie für $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$. Die Linienbreite zeigt bei tiefen Temperaturen eine zusätzliche inhomogene Verbreiterung mit steigendem Cl-Anteil, die durch die zunehmende Unordnung in der Umgebung der Cu-Ionen entsteht. Für hohe Temperaturen sinkt ΔH mit fallendem x , was auf eine mögliche Änderung von δ hindeutet. Dies scheint sich auch in der Verschiebung der Resonanzposition in Abb. 4.5.1 zu bestätigen, da für $x = 0,95$ leicht geringere Werte als für $x = 1$ beobachtet wurden. $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ stellt somit ein vielversprechendes System dar, um zukünftig den Einfluss der Variation des Austauschs J und seiner Anisotropie δ gezielt untersuchen zu können.

5 Graphen mit induzierten Fehlstellen

Die in Kapitel 5 vorgestellten Arbeiten zu induzierten Fehlstellen in Graphen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Markus Morgenstern von der RWTH Aachen angefertigt. Die Probenpräparation und Charakterisierung mit einem Rastertunnelmikroskop (STM) wurde von Sven Just im Zuge seiner Masterarbeit [71] durchgeführt und wird in Abschnitt 5.2 zusammengefasst. Der Hauptaugenmerk liegt auf den ESR-Messungen, die in Kapitel 5.3 behandelt werden. Eine Zusammenfassung dieser kombinierten STM- und ESR-Untersuchungen wurde in Referenz [70] veröffentlicht.

5.1 Einleitung

Als Graphen bezeichnet man eine einatomige Lage von Kohlenstoffatomen, deren zweidimensionales Gitter aus regelmäßigen Sechsecken besteht. Die Einheitszelle enthält zwei Atome (Untergitter A und B) und hat eine Gitterkonstante $a = 2,46 \text{ \AA}$, was eine Dichte von $\rho = 38,2 \text{ Atome/nm}^2$ ergibt. Es wurde erstmals durch die Abspaltung von Graphit gewonnen, das aus vielen Lagen Graphen besteht [102]. Seitdem gehören Graphen und seine Abwandlungen zu den meist untersuchtesten Materialien, sowohl von experimenteller als auch von theoretischer Seite. Ein Hauptgrund liegt in seinen besonderen elektronischen Eigenschaften, die es zu einem vielversprechenden Kandidaten für zukünftige Anwendungen in der Elektronik machen. So besitzt Graphen eine lineare Banddispersion mit verschwindender Zustandsdichte an der Fermi-Energie und wird daher auch als „zero gap semiconductor“ oder „semimetal“ bezeichnet. Im Idealfall hat es ein komplett gefülltes Valenzband und ein komplett leeres Leitungsband. Außerdem besitzt Graphen eine besonders hohe Ladungsträgermobilität und eine große Spinlebensdauer, was aus der schwachen Spin-Bahn-Kopplung resultiert. Dies macht es insbesondere interessant im Bereich der sogenannten Spintronik, in der man versucht, neben der Ladung der Elektronen auch ihren Spin als zusätzlichen Freiheitsgrad zu nutzen. Für die Kontrolle der Spins werden Möglichkeiten erforscht, ferromagnetische Ordnung im an sich unmagnetischen Graphen herzustellen.

Als eine Möglichkeit wurden Defekte im Kristallgitter vorgeschlagen, die ein magnetisches Moment besitzen und untereinander gekoppelt sind [152]. Im Fokus der Forschung stehen insbesondere adsorbierte Atome, die Kanten von Graphenschichten und Fehlstellen innerhalb des zweidimensionalen Kristallgitters [151].

In der vorliegenden Arbeit werden Fehlstellen untersucht, die durch Beschuss mit Ar^+ -Ionen gezielt hergestellt wurden. Der Ionenbeschuss stellt eine kontrollierte und etablierte Methode dar, um Fehlstellen in Graphen oder Graphit zu erzeugen [133, 100, 98, 134, 99]. Die Kohlenstoffatome in Graphen besitzen eine sp^2 -Hybridisierung ihrer Orbitale, wobei dann zwischen σ - und π -Orbitalen unterschieden wird. Die drei σ -Orbitale bilden die kovalente Bindung zu den benachbarten Atomen, wohingegen die π -Orbitale delokalisiert sind und für den metallischen Charakter sorgen. Im Allgemeinen unterscheidet man die Defekte in Graphen nach der Anzahl an fehlenden Atomen und der Rekonstruktion, die die verbleibenden Kohlenstoffatome vornehmen [13]. Wird ein einzelnes Atom entfernt, so hinterlässt es drei freie Bindungen (σ -Orbitale) seiner Nachbarn, von denen zwei eine neue Bindung bilden. Auf diese Weise entsteht eine Rekonstruktion, die aus je einem Kohlenstoffring mit fünf und neun Atomen besteht. Das dritte freie σ -Orbitale, im Englischen als „dangling bond“ bezeichnet, stellt einen lokalisierten Zustand dar. Zusätzlich existiert ein quasilokalisierter Zustand, der aus den π -Orbitalen der benachbarten Atome entsteht und nahe der Fermi-Energie liegt [106, 152]. Von theoretischer Seite werden somit je ein σ - und ein π -Zustand pro Defekt mit einem fehlenden Atom erwartet. Sie tragen beide einen Spin $S = 1/2$, für die als Grundzustand eine Kopplung zu einem Triplett mit $S = 1$ vorhergesagt wurde [28]. Es wird allerdings angenommen, dass in realen Systemen die Krümmung (Riffelung) der Graphenschicht oder die schwachen Wechselwirkungen mit einem Substrat zu der Rekonstruktion der Fehlstelle beitragen und es dadurch nicht zu einer Kopplung kommt [28]. Es sei außerdem erwähnt, dass der σ -Zustand sehr reaktiv ist und sich somit leicht mit einem Fremdatom wie z. B. Wasserstoff verbinden kann. Die in Referenz [99] präsentierten SQUID-Messungen scheinen das Bild von zwei lokalisierten Momenten (σ und π) mit $S = 1/2$ zu bestätigen. In theoretischen Modellen wird ein itineranter Magnetismus (Bandmagnetismus) zwischen den Zuständen mit $S = 1/2$ vorhergesagt, dessen Vorzeichen je nach Gitterplatz wechselt [152, 135]. Man führt zwei Untergitter A und B ein, wobei jedes Atom im Gitter A von drei Atomen von B umgeben ist und umgekehrt. Innerhalb eines Untergitters ist der Austausch ferromagnetisch, zwischen zwei den Gittern A und B antiferromagnetisch. Geht man von einer zufälligen Verteilung der Fehlstellen aus, so ergibt sich in der theoretischen Vorhersage insgesamt eine antiferromagnetische Austauschkopplung [152, 135]. Es ist anzunehmen, dass die für lokalisierte Momente in Metallen typische RKKY-Wechselwirkung aufgrund der geringen

Ladungsträgerkonzentration wesentlich schwächer ist [25, 151]. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Defekten mit einem fehlenden Atom besitzt ein Defekt mit zwei fehlenden Atomen kein magnetisches Moment und eine kompliziertere Zustandsdichte mit mehreren Peaks [134].

Die Vielzahl der bisherigen experimentellen Arbeiten zum Magnetismus in Graphen zeigt kein einheitliches Bild. So existieren Berichte über Ferromagnetismus [146, 113], Paramagnetismus [100, 98, 99] und Antiferromagnetismus [11, 10], wobei nur auf eine Auswahl verwiesen sei. Die Diskrepanzen sind höchstwahrscheinlich auf unterschiedliche Methoden bei der Herstellung und Behandlung der Graphenproben zurückzuführen. Wie eingangs erwähnt, kann es verschiedene Ursache für magnetische Signale in Graphen geben: adsorbierte Atome, Defekte an den Kanten von Graphenschichten, Fehlstellen oder andere Gitterdefekte. Insbesondere in chemischen Prozessen sind aber auch Verunreinigungen durch metallische Ionen oder funktionelle Moleküle denkbar. Hier zeigt sich ein Vorteil der Untersuchungen mit ESR gegenüber SQUID, da man in der ESR in der Lage ist, verschiedene magnetische Momente anhand ihrer g-Faktoren zu unterscheiden. Nichtsdestotrotz sind die berichteten Untersuchungen nur schwer zu bewerten und Vergleiche müßig, wenn die Ursache der magnetischen Momente bzw. die Art des Defekts nicht geklärt ist. So existieren einige Arbeiten zu ESR an Graphen mit a priori auftretenden Defekten [40, 11, 10] oder Bändern von Graphen [114, 113], die durch das Öffnen von Nanoröhren hergestellt wurden und in denen sich die magnetischen Momente vermutlich an den Rändern der Bänder befinden. Bemerkenswert ist eine Studie zu elektrisch detektierter Elektronenspinresonanz in ein- und dreilagigem Graphen ohne Defekte, in der die Leitungselektronen detektiert wurden [91]. Es sei erwähnt, dass es auch eine Vielzahl von Berichten zu Graphit oder anderen mit Graphen verwandten Systemen gibt, die hier nicht vorgestellt werden.

Da die Kenntnis über die Art der Defekte entscheidend ist, wurde in der vorliegenden Arbeit der Ansatz gewählt, Fehlstellen in Graphen gezielt durch Ionenbeschuss herzustellen. Durch die STM- und STS-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Defekte mit einzelnen fehlenden Atomen hergestellt wurden (s. Kap. 5.2). Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass die anschließend mit ESR untersuchten magnetischen Momente wirklich zu Fehlstellen in Graphen gehören. Eine solche kontrollierte Herstellung, Charakterisierung (STM/STS) und anschließende ESR-Untersuchung ist bisher einmalig.

5.2 Probenherstellung und Charakterisierung mit STM/STS

Für die Untersuchungen wurde Graphen verwendet, das über chemische Gasphasenabscheidung (CVD) auf einer Kupferfolie hergestellt wurde [1]. Anschließend wurde es auf ein Si-Substrat transferiert, das mit einer 290 nm dicken Schicht isolierendem SiO_2 bedeckt ist und zusätzlich Kontakte (Au/Cr) für elektrische Messungen enthält. Es handelte sich um einlagiges Graphen, was mithilfe von Raman-Spektroskopie überprüft wurde. Durch die geeignete Wahl des Substrates ist das monolagige Graphen unter einem Lichtmikroskop sichtbar. Man sieht nur wenige Löcher und kann die Größe der Graphenschicht über die Kantenlängen abmessen, sie liegt im Bereich 1 - 4 mm². In Vorversuchen wurde Graphit („highly oriented pyrolytic graphite“, abgekürzt HOPG) verwendet, das innerhalb der UHV-Kammer gespalten wurde, um eine saubere Oberfläche zu erhalten. Der Ionenbeschuss wurde mit Ar^+ mit einer Energie $E_{kin} = 50 \text{ eV}$ in einer Vakuumkammer vorgenommen [9] und die Proben anschließend direkt in die STM-Kammer überführt. Die STM-Messungen wurden mit einem modifizierten Omicron-Rastertunnelmikroskop bei Raumtemperatur und innerhalb einer UHV-Kammer durchgeführt (für Details siehe [71]). Nach der STM-Charakterisierung wurden die Proben ausgeschleust und für den Transport in einem mit Ar-Gas gefüllten Behälter platziert. So wurden die Proben bis zum Einbau in das ESR-Spektrometer vor dem Kontakt mit Luft geschützt, der in der Regel kürzer als 60 min war. Im ESR-Spektrometer wurde die eingebaute Probe auf $T = 4 \text{ K}$ gekühlt, wodurch sie durch eine Heliumgasatmosphäre geschützt war.

5.2.1 Kalibrierung auf HOPG

Graphit eignet sich aufgrund seiner atomar flachen Oberfläche besonders für Vorversuche und die Charakterisierung mit dem STM. Abb. 5.2.1 (a) zeigt eine typische STM-Aufnahme, in der punktförmige Defekte zu sehen sind, die erst nach dem Ionenbeschuss auftauchen. Sie lassen sich in Höhe ($\approx 0,1 \text{ nm}$) und Breite ($\approx 1,8 \text{ nm}$) charakterisieren, wie man in dem Profil im rechten Inset sieht. Es werden Werte beobachtet, wie sie auch schon zuvor für einzelne Fehlstellen berichtet wurden [133]. Des Weiteren lässt sich die Defektdichte bestimmen, indem mehrere Aufnahmen ausgezählt werden. In der gezeigten Messung ergibt sich eine Defektdichte von $8 \cdot 10^{-4} / \text{nm}^2$, was im Vergleich zum verwendeten Ionenfluss von $7,4 \cdot 10^{-3} / \text{nm}^2$ eine Erzeugungsrate der Defekte von ca. 0,1 ergibt. Dieser Wert bestätigt sich in mehreren Versuchen mit unterschiedlichem Ionenfluss, wobei für hohe Ionendichten ($\gtrsim 1 / \text{nm}^2$) die Defekte in den STM-Bildern schwer auszuzählen

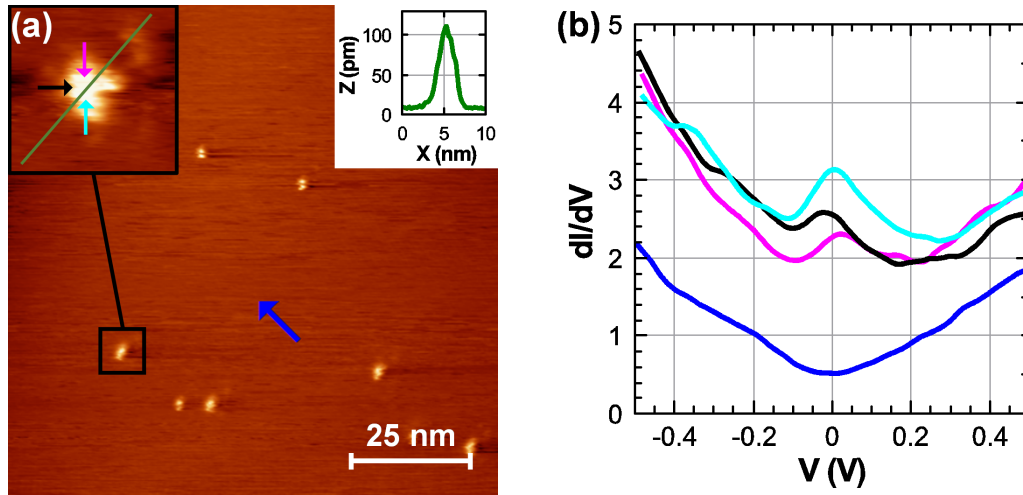


Abbildung 5.2.1: (a) STM- und (b) STS-Messungen an HOPG mit Fehlstellen nach dem Beschuss mit Ar^+ -Ionen mit einem Fluss von $7,4 \cdot 10^{-3} / \text{nm}^2$. Die farbigen Pfeile in Abschnitt (a) markieren die Positionen für die in (b) in derselben Farbe gezeigten dI/dV -Spektren. Das linke Inset in (a) zeigt die Vergrößerung eines Defekts, das rechte Inset das dazugehörige Höhenprofil.

sind. Die bestimmte Rate ist in Übereinstimmung mit vorangegangenen Untersuchungen an einzelnen, über Ionenbeschuss induzierten Fehlstellen in Graphit [53] und der aus SRIM-Berechnungen [163] erwarteten Rate von 0,15.

Mit Rastertunnelspektroskopie (STS) kann man die lokale Zustandsdichte (LDOS) untersuchen, wobei entsprechende Spektren in Abb. 5.2.1 (b) für vier Positionen aus (a) gezeigt werden. Durch das angelegte Potenzial V lässt sich dabei die Energie der Elektronen durchfahren. Positioniert man die Spitze direkt auf dem Defekt, so zeigt sich im STS-Spektrum ein charakteristischer Peak in der Nähe der Fermi-Energie E_F ($V = 0$ V). Zum Vergleich ist in Blau auch ein Spektrum auf der glatten Graphitoberfläche gezeigt. Das Minimum in dI/dV bei E_D (Dirac-Punkt) liegt nahe der Fermi-Energie $E_D \approx E_F$, was verdeutlicht, dass die Probe nahezu nicht dotiert ist. Wie man sieht, variiert die Intensität des Peaks mit der exakten Position auf dem Defekt. Es wurden mehrere Defekte vermessen und die Peaks mit einer Lorentz-Funktion gefittet. Im Mittel erhält man für die Peakposition -1 meV und für die Peakbreite 110 meV. Das Vorhandensein eines einzelnen Peaks in der Zustandsdichte nahe E_D ist der Beweis, dass es sich um einen Defekt mit einem einzelnen fehlenden Atom handelt [106, 107, 133]. Im Gegensatz dazu wurden für Defekte mit zwei fehlenden Atomen mehrere Peaks beobachtet [134]. Um die Stabilität der Defekte zu testen, wurde die Probe nach dem Ionenbeschuss in zwei Schritten für 10 min und 390 min an Luft gebracht. In den anschließenden STM-Untersuchungen sind die Defekte weiterhin gut zu erkennen, wobei

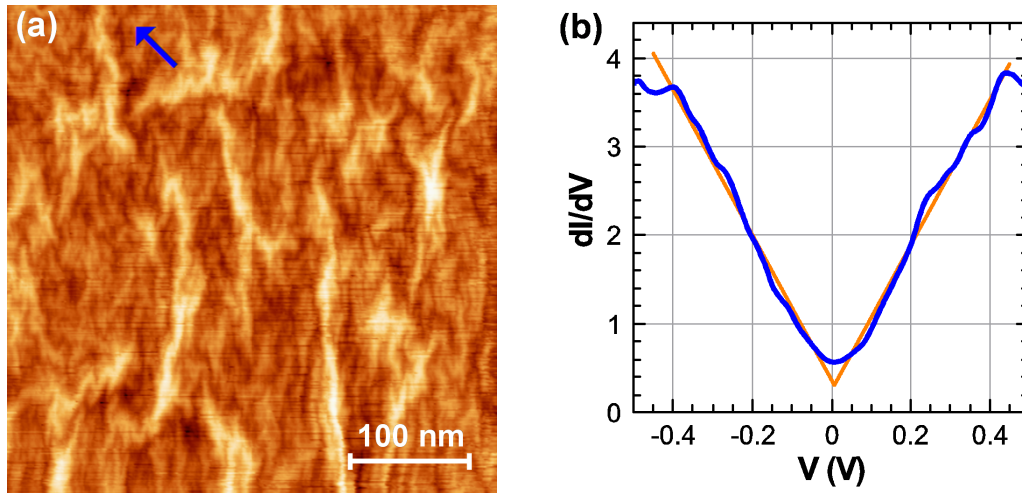


Abbildung 5.2.2: (a) STM- und (b) STS-Messungen an monolagigem Graphen ohne Fehlstellen. Der Pfeil in Abschnitt (a) markiert die Position für das in (b) gezeigte dI/dV -Spektrum (blau). Die orangenen Linien verdeutlichen das lineare Verhalten.

ihre räumliche Ausdehnung zugenommen hat. In den STS-Spektren ist weiterhin der charakteristische Peak bei E_D zu sehen. Dessen Position hat sich mit -10 meV (für 10 min) und -20 meV (für 390 min) kaum verändert. Auch die Peakbreite hat mit 130 meV (für 10 min) und 140 meV (für 390 min) nur leicht zugenommen. Es wird daher angenommen, dass die Defekte auch nach dem Kontakt mit Luft weiterhin intakt sind.

5.2.2 Fehlstellen in Graphen

In Abb. 5.2.2 (a) wird eine STM-Aufnahme von der Graphenoberfläche vor dem Ionenbeschuss gezeigt. Es zeigen sich deutlich mehr Unebenheiten als bei Graphit, die mehrere Ursachen haben können. Bei den großen Strukturen handelt es sich wahrscheinlich um Falten, die durch den Transferprozess entstehen oder aus der Unebenheit des Substrates resultieren [48, 41]. Außerdem sind kleinere Wellen oder Riffel zu sehen, die im Englischen als „rippling“ bezeichnet werden und oft für Graphen zu beobachten sind [96]. Die mittlere Rauigkeit (rms) liegt bei ca. 390 pm. In der dI/dV -Kurve in Abb. 5.2.2 (b) zeigt sich ein nahezu lineares Verhalten unter- und oberhalb der Fermi-Energie, wie es charakteristisch ist für Graphen.

Nach dem Ionenbeschuss sind, ähnlich wie bei Graphit, zusätzliche weiße Punkte in den STM-Aufnahmen wie in Abb. 5.2.3 (a) zu sehen. Die zuvor beschriebene Unebenheit der Graphenschicht erschwert die Vermessung und Auszählung der Defekte. Für die Ausdehnung der Defekte werden vergleichbare Werte zu HOPG bestimmt (2,5 nm - 4 nm). Die

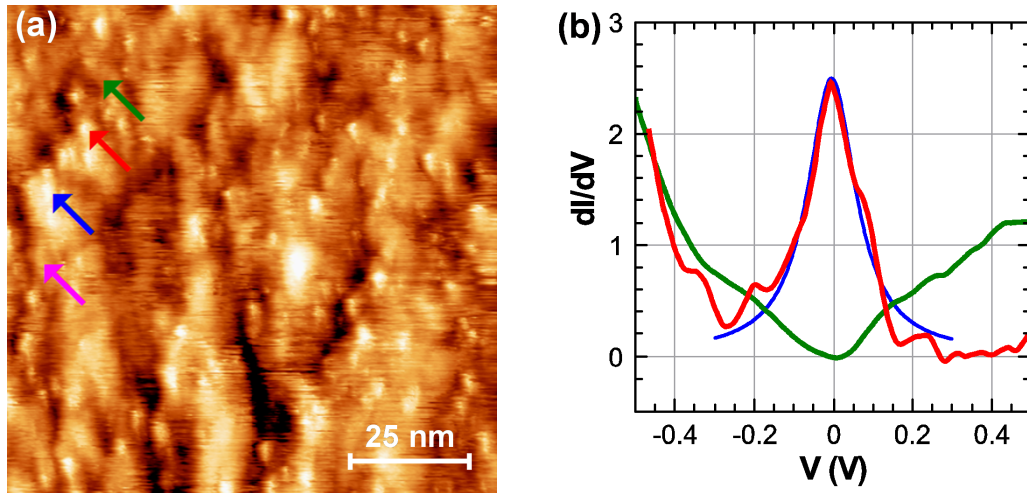


Abbildung 5.2.3: (a) STM- und (b) STS-Messungen an monolagigem Graphen mit Fehlstellen nach dem Beschuss mit Ar⁺-Ionen mit einem Fluss von 1/nm². Die Pfeile in Abschnitt (a) markieren die Positionen für die in (b) gezeigten dI/dV -Spektren (rot und grün). Die blaue Kurve stellt den Fit des Peaks mit einer Lorentz-Funktion dar.

Höhe der Defekte liegt im Bereich der Rauigkeit der Graphenschicht und ist damit höher als bei HOPG. Die Abschätzung der Defektdichte aus Abb. 5.2.3 (a) ergibt $\approx 0,1/\text{nm}^2$ und bestätigt somit die für HOPG bestimmte Defekterzeugungsrate von 0,1.

Für die STS-Messungen auf den Defekten zeigt sich wie bei HOPG ein deutlicher Peak an der Fermi-Energie. In Abb. 5.2.3 (b) ist der Vergleich zwischen zwei Spektren zu sehen, die entsprechend der Markierung in (a) auf Positionen mit (rot) und ohne (grün) Defekt aufgenommen wurden. Im zweiten Fall zeigt sich wieder das typische Minimum an der Fermi-Energie ($E_D \approx E_F$). Im Spektrum für den Defekt kann der Peak wie gezeigt durch eine Lorentz-Funktion (blau) angepasst werden. Im Mittel über mehrere Messungen erhält man die Peakposition -5 meV und die Peakbreite 115 meV . Die Defekte besitzen somit für Graphen eine sehr ähnliche lokale Zustandsdichte wie für HOPG und lassen sich daher als einzelne Fehlstellen identifizieren.

Für die weiterführenden ESR-Untersuchungen wurde eine Serie von Proben mit folgendem Ionenfluss präpariert: $\rho_1^{\text{Ion}} = 0/\text{nm}^2$; $\rho_2^{\text{Ion}} = 0,1/\text{nm}^2$; $\rho_3^{\text{Ion}} = 1/\text{nm}^2$, $\rho_4^{\text{Ion}} = 10/\text{nm}^2$ und $\rho_5^{\text{Ion}} = 100/\text{nm}^2$.

5.3 Elektronenspinresonanz

Die ESR-Messungen wurden am X-Band-Spektrometer durchgeführt. Dabei wird für alle Proben ein breites Hintergrundsignal beobachtet, das sich nicht mit der Temperatur oder der Probenorientierung ändert. Im Folgenden wird es nicht weiter betrachtet, da man annehmen kann, dass es vom Substrat oder dem Probenhalter verursacht wird. Mit dem Ziel, elektrisch detektierte ESR-Messungen durchzuführen, wurden ein leitfähiges Substrat und ein Probenhalter mit metallischen Leiterbahnen verwendet. Solche leitfähigen Komponenten innerhalb des Resonators stören die Ausbreitung der Mikrowellen und verringern den Qualitätsfaktor des Resonators. Für die Proben mit $\rho^{Ion} \gtrsim 10/\text{nm}^2$ ist eine scharfe Resonanzlinie nahe $g \approx 2$ sichtbar (siehe Abb. 5.3.1). Der Nachweis, dass das ESR-Signal zu den induzierten Fehlstellen gehört, wurde erbracht, indem eine Probe vor und nach dem Ionenbeschuss gemessen wurde. Für $\rho^{Ion} < 10/\text{nm}^2$ liegt die Gesamtanzahl der resonant angeregten Spins vermutlich unter der Auflösungsgrenze des Spektrometers. Wie sich im Weiteren zeigt, liegt diese in der Größenordnung 10^{12} Spins.

Neben dem konventionellen Aufbau wurden auch Messungen mit einer elektrischen Detektion des Resonanzsignals durchgeführt. Bei dieser Methode wird nicht die Absorption der Mikrowellen, sondern die Änderung ΔI_{ac} des durch die Probe fließenden Stroms I_{dc} detektiert. So bietet sich die Möglichkeit, auch Proben mit einer kleineren Anzahl an Spins zu untersuchen, falls es durch die resonante Anregung der Elektronen zu einer hinreichend starken Widerstandsänderung kommt. An den hier diskutierten Proben konnte allerdings kein Signal mit der elektrischen Detektion beobachtet werden. Im Vergleich zum Rauschen des Hintergrundes sind Änderungen des Strom in der Größenordnung $\Delta I_{ac}/I_{dc} = 10^{-5}$ beobachtbar. Folglich sind die Änderungen des Stroms entweder geringer oder der Ladungstransport in Graphen ist unabhängig von der Orientierung der Spins der lokalisierten Elektronen. Daher werden im Folgenden nur die Ergebnisse der konventionell detektierten Elektronenspinresonanz vorgestellt.

5.3.1 Linienform und Anisotropie

In Abb. 5.3.1 sind typische Spektren für die Probe mit $\rho_4^{Ion} = 10/\text{nm}^2$ abgebildet. Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, werden die Messungen im X-Band-Spektrometer mit einem zusätzlichen, modulierten Magnetfeld durchgeführt. Die Amplitude B_m sollte wesentlich kleiner als die Linienbreite gehalten werden, um eine künstliche Verbreiterung der Resonanzlinie zu vermeiden. Allerdings skaliert auch die Intensität der Resonanzlinie mit B_m . Da im vorliegenden Fall das beobachtete Resonanzsignal sehr schmal ist und eine geringe Intensität hat, wurde eine Langzeitmessung durchgeführt, wie sie in Abb. 5.3.1 (a) zu

sehen ist. Dabei wurde die Modulationsamplitude $B_m = 0,05 \text{ mT}$ so gewählt, dass die zusätzliche Verbreiterung vernachlässigbar gering ist (Linienbreite $\mu_0\Delta H \approx 0,3 \text{ mT}$). Daher eignet sich die gezeigte Messung besonders, um die Linienform genauer zu analysieren. In Abb. 5.3.1 (a) wurde das Spektrum mit drei verschiedenen Fitfunktionen angepasst: der Lorentz-, Gauß- und Pseudo-Voigt-Funktion, wobei Letztere eine Mischung aus den ersten beiden darstellt. Mit der Substitution $h = 2(H - H_{res})/\Delta H$ sind die Funktionen in abgeleiteter Form durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\text{Lorentz:} \quad I'_L(h) = -\frac{8}{\pi\Delta H^2} \cdot \frac{h}{(1 + h^2)^2} \quad (5.3.1)$$

$$\text{Gauß:} \quad I'_G(h) = -\frac{8(\ln 2)^{2/3}}{\sqrt{\pi}\Delta H^2} \cdot h \cdot e^{-2\ln 2 h^2} \quad (5.3.2)$$

$$\text{Pseudo-Voigt:} \quad I'_V(h) = \eta \cdot I'_L(h) + (1 - \eta) \cdot I'_G(h) \quad (5.3.3)$$

Im Fit enthalten ist jeweils auch ein linearer Term, um den Hintergrund zu berücksichtigen (siehe oben). Die beste Anpassung erhält man durch den Pseudo-Voigt-Fit (5.3.3) mit einem annähernd gleichen Anteil an Lorentz- und Gauß-Funktion ($\eta = 0,46$). Dadurch wird deutlich, dass verschiedene Mechanismen zur Linienbreite beitragen. Für ein inhomogenes System mit reiner Dipol-Dipol-Wechselwirkung erwartet man eine gaußförmige Linie. Die Austauschkopplung zwischen den lokalisierten Momenten („exchange narrowing“) führt zu einer schmalen Linie mit Lorentz-Form (siehe unten). Aus dem Fit erhält man $g = 2,0017$ und $\mu_0\Delta H = 0,31 \text{ mT}$, was einer Peak-to-Peak-Breite $\mu_0\Delta H_{pp} \approx 0,2 \text{ mT}$ entspricht. Im Zuge der Probenpräparation wurden Proben auf ca. 200°C innerhalb einer Ar-Atmosphäre geheizt oder zusätzlich für ca. 60 min an Luft gebracht. In beiden Fällen beobachtet man nachher eine Verbreiterung des ESR-Signals mit $\mu_0\Delta H \approx 1,5 \text{ mT}$ bzw. $\mu_0\Delta H_{pp} \approx 1 \text{ mT}$. Es zeigt sich, dass die Linienbreite maßgeblich von der Probenpräparation abhängt. Um die Ursache für die Verbreiterung zu klären, sind weiterführende Untersuchungen nötig. Es ist vorstellbar, dass es durch das Heizen oder den längeren Kontakt mit Luft zur Auslöschung von Fehlstellen durch Ausheilen, Rekonstruktion oder die Ablagerung von Adsorbaten kommt. Dies wiederum könnten zur Veränderung der Austauschkopplung zwischen den verbleibenden Fehlstellen und einer inhomogeneren Umgebung führen. Die beobachteten Linienbreiten sind im Einklang mit zuvor berichteten Werten für Graphen mit Defekten ($\mu_0\Delta H = 0,9 \text{ mT}$ [40]; $\mu_0\Delta H_{pp} = 0,02 \text{ mT}$ [11]; $\mu_0\Delta H_{pp} = 0,7 \text{ mT}$ [114]).

In Abb. 5.3.1 (b) sind die Spektren für H senkrecht und parallel zur Graphenschicht dargestellt, um die Abhängigkeit von der Orientierung des externen Magnetfeldes H zu untersucht. Da die beiden Messungen für leicht unterschiedliche Frequenzen aufgenommen wurden, sind die Kurven über den g-Faktor aufgetragen. Es zeigt sich eine geringe Aniso-

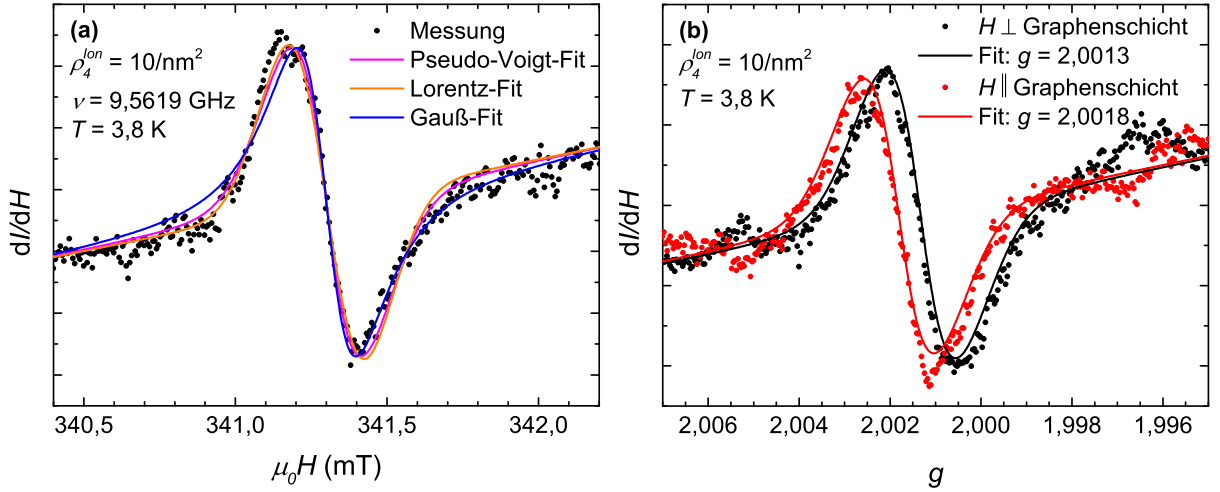


Abbildung 5.3.1: ESR-Spektren für Graphen mit induzierten Fehlstellen: Ionenflussdichte $\rho_4^{Ion} = 10/\text{nm}^2$ und $T = 3,8 \text{ K}$. (a) Langzeitmessung mit Mittelung über $n = 380$ Spektren, Modulationsamplitude $B_{mod} = 0,05 \text{ mT}$, H parallel zur Graphenschicht. Das Spektrum wurde mit drei verschiedenen Fitfunktionen angepasst. (b) Messungen für zwei Orientierungen des externen Magnetfeldes H senkrecht (schwarz) und parallel (rot) zur Graphenschicht, $n = 100$, $B_{mod} = 0,1 \text{ mT}$.

tropie mit $g = 2,0013$ senkrecht und $g = 2,0018$ parallel zur Graphenschicht. Diese Werte sind nahe dem des freien Elektrons $g = 2,0023$ und zeigen nur eine schwache Anisotropie (0,02 %), wie man es für die schwache Spin-Bahn-Kopplung erwartet. In der Literatur findet man vergleichbare, aber leicht höhere Werte für g ($g = 2,004$ für $H \perp$ Graphenschicht [40]; $g = 2,00245$ Pulverprobe [11]; $g = 2,0032$ isotrop [114]). Im Einklang dazu steht der g -Faktor, der für die Probe mit $\rho_5^{Ion} = 100/\text{nm}^2$ bestimmt wurde und bei $g = 2,0039$ liegt.

5.3.2 Temperaturabhängigkeit

Zur Bestimmung der Gesamtanzahl der resonant angeregten Spins in einer Graphenprobe und der daraus resultierenden Spindichte wurden temperaturabhängige ESR-Messungen durchgeführt, bei denen parallel eine kalibrierte Referenzprobe, ein Rubinkristall (Al_2O_3 mit Cr^{3+} -Ionen), gemessen wurde. Das genaue Vorgehen ist in Abschnitt 3.1.2 erläutert, wobei auch auf Referenz [32] verwiesen sei. Die Intensität des ESR-Signals, genauer formuliert die Fläche unter der Absorptionskurve A , ist proportional zur Anzahl der resonant angeregten Spins in der Probe N . Für den Rubinkristall ist $N_{Rubin} \equiv N_{\text{Cr}^{3+}}$ bekannt [32, 31], sodass man durch die Bestimmung von $A_{\text{Graphen}}/A_{\text{Rubin}}$ die Anzahl der Spins in der Graphenprobe N_{Graphen} berechnen kann. In die Rechnung fließen außerdem g und S

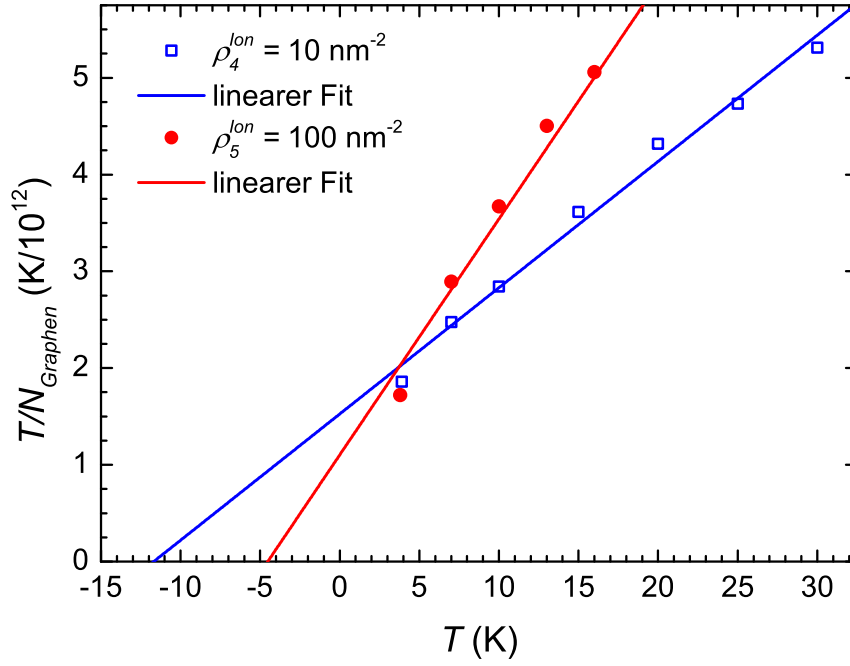


Abbildung 5.3.2: ESR an Graphen mit induzierten Fehlstellen: inverse Gesamtanzahl an Spins N_{Graphen}^{-1} (siehe Text) für zwei Ionenflussdichten $\rho_4^{\text{Ion}} = 10/\text{nm}^2$ (blau) und $\rho_5^{\text{Ion}} = 100/\text{nm}^2$ (rot).

ein, und es muss die Übergangswahrscheinlichkeit für die Anregung berechnet werden [5], wobei der Einfluss der Anisotropie für Graphen vernachlässigt wurde. Es wurden Messungen für eine Reihe von Temperaturen T durchgeführt, deren Resultat als T/N_{Graphen} in Abb. 5.3.2 über T aufgetragen ist. Diese Darstellung wurde gewählt, da die magnetische Suszeptibilität χ direkt proportional ist zu N_{Graphen}/T . So kann man neben N_{Graphen} (Anstieg) aus der linearen Anpassung auch die Curie-Weiss-Temperatur θ_{CW} bestimmen (Curie-Weiss-Gesetz: $\chi = C/(T - \theta_{CW})$), welche in der Temperaturabhängigkeit die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins berücksichtigt.

Die experimentelle Unsicherheit bei der Bestimmung von N_{Graphen} ist relativ groß, aus der quadratischen Fehlerfortpflanzung erhält man 62 %. Eine Hauptursache ist die Ermittlung der Fläche A_{Graphen} , die aus dem Produkt von der Peak-to-Peak-Intensität I_{pp} und der Peak-to-Peak-Linienbreite zum Quadrat ΔH_{pp}^2 bestimmt wurde. Die Linienbreite geht quadratisch ein, da im verwendeten Messmodus die Ableitung der Absorptionskurve gemessen wurde. Je nach Linienform (Gauß, Lorentz, Pseudo-Voigt) muss allerdings ein anderer Vorfaktor bei der Berechnung von A_{Graphen} aus $I_{pp} \cdot \Delta H_{pp}^2$ verwendet werden, welcher zwischen 1,03 (Gauß) und 3,63 (Lorentz) liegt. Entsprechend der oben vorgestellten Langzeitmessung wurde als Linienform eine Pseudo-Voigt-Funktion mit $\eta \approx 0,5$ angenommen, was

einen Vorfaktor von 2,33 ergibt. Die entsprechende Unsicherheit überträgt sich direkt auf die Bestimmung von N_{Graphen} . Eine Alternative wäre die Bestimmung von A_{Graphen} aus einer zweifachen Integration der gemessenen Kurve, was aber aufgrund des Hintergrundes auch zu keinem genaueren Ergebnis führt. Die Unsicherheit bei der Bestimmung von A_{Graphen} durch die Linienform äußert sich somit hauptsächlich als konstanter Vorfaktor in der Berechnung von N_{Graphen} . Die Bestimmung von θ_{CW} bleibt von einem konstanten Vorfaktor allerdings unbeeinflusst.

Aus Abb. 5.3.2 wurden die Anzahl an Spins N_{Graphen} und die Curie-Weiss-Temperatur θ_{CW} für zwei Graphenproben mit den Ionenflussdichten $\rho_4^{\text{Ion}} = 10/\text{nm}^2$ und $\rho_5^{\text{Ion}} = 100/\text{nm}^2$ bestimmt. Dabei erhält man $N_{\text{Graphen}} = (7,7 \pm 4,8) \cdot 10^{12}$ und $\theta_{CW} = -11,7 \pm 1,4 \text{ K}$ für $\rho_4^{\text{Ion}} = 10/\text{nm}^2$ sowie $N_{\text{Graphen}} = (4,1 \pm 2,5) \cdot 10^{12}$ und $\theta_{CW} = -4,5 \pm 0,7 \text{ K}$ für $\rho_5^{\text{Ion}} = 100/\text{nm}^2$. Das negative Vorzeichen von θ_{CW} belegt, dass die dominanten Wechselwirkungen zwischen den Fehlstellen antiferromagnetisch sind und nicht ferromagnetisch. Es sei erwähnt, dass bis zur kleinsten gemessenen Temperatur von $T = 3,8 \text{ K}$ kein Übergang zu einem geordneten Zustand beobachtet wird, sondern sich das System in einem paramagnetischen Zustand befindet. Aus der Curie-Weiss-Temperatur θ_{CW} kann das Austauschintegral J berechnet werden.

$$k_B |\theta_{CW}| = \frac{2z}{3} JS(S+1) \quad (5.3.4)$$

Mit $S = 1/2$ und $z = 3$ (Anzahl von nächsten Nachbarn im Honigwabengitter) erhält man $J = 0,7 \text{ meV}$ für $\rho_4^{\text{Ion}} = 10/\text{nm}^2$ und $J = 0,3 \text{ meV}$ für $\rho_5^{\text{Ion}} = 100/\text{nm}^2$.

Mithilfe eines Lichtmikroskops kann man die Fläche der Graphenschichten bestimmen, womit sich die Spindichte ρ^{Spin} und der mittlere Abstand der lokalisierten Spins r^{Spin} abschätzen lässt. Für die Probe mit $\rho_4^{\text{Ion}} = 10/\text{nm}^2$ erhält man $\rho_4^{\text{Spin}} = 2 \pm 1/\text{nm}^2$ und $r_4^{\text{Spin}} = 0,7 \text{ nm}$. Für die zweite Probe mit dem höheren Ionenfluss $\rho_5^{\text{Ion}} = 100/\text{nm}^2$ ergibt sich ein geringerer Wert für die Spindichte $\rho_5^{\text{Spin}} = 0,5 \pm 0,2/\text{nm}^2$ und ein entsprechend höherer Wert für den Abstand $r_5^{\text{Spin}} = 1,4 \text{ nm}$.

Der mittlere Abstand lässt sich auch unabhängig von N_{Graphen} aus der Linienbreite ΔH und dem Austausch J abschätzen. Dazu wird zunächst die Linienbreite betrachtet, die sich nur aus der anisotropen Dipol-Dipol-Wechselwirkung ergeben würde [108]:

$$\mu_0 \Delta H_{dd} \approx 1,45 g \mu_0 \mu_B \sqrt{S(S+1)} \cdot \frac{1}{r_{\text{Spin}}^3} \quad (5.3.5)$$

Setzt man die oben ermittelten Abstände für r_{Spin} ein, so erhält man Breiten von $0,09 \text{ T}$ bzw. $0,01 \text{ T}$, was ein bis zwei Größenordnungen über den beobachteten Werten liegt. Dies

verdeutlicht, dass der oben erwähnte Effekt des „exchange narrowing“ berücksichtigt werden muss. Die Austauschkopplung zwischen den Elektronen führt zu einer schmalen Linie, da die Elektronen ein homogeneres Umfeld spüren. Die Linienform ändert sich von gauß- zu lorentzförmig, wie es auch im vorliegenden Fall beobachtet wurde (siehe oben). Für die Linienbreite gilt dann [108]:

$$\mu_0 \Delta H \approx \frac{g\mu_0^2\mu_B}{1,7\sqrt{S(S+1)}} \cdot \frac{(\Delta H_{dd})^2}{J} \quad (5.3.6)$$

Damit erhält man aus ΔH , J und Gl. (5.3.5) eine Abschätzung für den Abstand der lokalisierten Spins r^{Spin} . Für die beiden Proben ergibt sich $r_4^{Spin} \approx 0,6 \text{ nm}$ und $r_5^{Spin} \approx 0,8 \text{ nm}$. Dies bestätigt die aus $N_{Graphen}$ bestimmten Werte, welche aus den genannten Gründen mit einer relativ großen Unsicherheit verbunden waren. Somit wurde über unabhängige Wege ein mittlerer Abstand der lokalisierten Spins von $r^{Spin} \approx 1 \text{ nm}$ bestimmt. Insgesamt zeigt sich ein in sich konsistentes Bild: Für geringere Abstände zwischen den lokalisierten Spins wird eine stärkere Austauschkopplung beobachtet.

Vergleicht man für Probe 4 die Ionenflussdichte $\rho_4^{Ion} = 10/\text{nm}^2$ mit der Spindichte $\rho_4^{Spin} = 2/\text{nm}^2$, erhält man eine Erzeugungsrate von $\approx 0,2 \text{ Spins/Ion}$. Diese ist im Einklang mit der in den STM-Untersuchungen bestimmten Rate von $\approx 0,1 \text{ Defekten/Ion}$, was nahelegt, dass jeder Defekt ein lokalisiertes Elektron mit einem Spin $S = 1/2$ trägt. Möglichen wären auch zwei ungepaarte Elektronen pro Defekt. Auffällig ist, dass bei Probe 5 die höhere Ionenflussdichte $\rho_5^{Ion} = 100/\text{nm}^2$ zu einer geringeren Spindichte $\rho_5^{Spin} = 0,5/\text{nm}^2$ führt, die Rate liegt entsprechend bei $\approx 0,005 \text{ Spins/Ion}$. Es wird angenommen, dass es durch den im Vergleich zur Atomdichte ($\rho = 38,2/\text{nm}^2$) hohen Ionenfluss vermehrt zur Erzeugung von Mehrfachfehlstellen oder zum Ausheilen von Defekten kommt. So besitzen beispielsweise Defekte mit zwei fehlenden Atomen kein magnetisches Moment [134], wodurch ihre Existenz im Vergleich zu einzelnen Fehlstellen die durch ESR bestimmte Spindichte verringert. In der Tat zeigen sich für hohe Ionenflussdichten in einigen STS-Kurven Anzeichen für Mehrfachfehlstellen, was eine Motivation für weiterführende Untersuchungen darstellt.

5.4 Diskussion

Es wurde eine kombinierte STM- und ESR-Studie an induzierten Fehlstellen in monolagigem Graphen vorgestellt. Die Defekte wurden auf kontrollierte Weise durch den Beschuss mit Ar^+ -Ionen ($E_{kin} = 50 \text{ eV}$) hergestellt. Dazu wurden zuerst Vorversuche auf HOPG durchgeführt, auf dessen glatter Oberfläche die Defekte mit STM-Aufnahmen sehr gut zu charakterisieren sind. So konnte eine Erzeugungsrate von 0,1 Defekten/Ion bestimmt werden. Mit STS-Kurven können die lokalen elektronischen Eigenschaften bestimmt werden. Man beobachtet einen einzelnen Peak in der lokalen Zustandsdichte (LDOS) nahe der Fermi-Energie, was der Nachweis dafür ist, dass es sich bei den Defekten um einzelne fehlende Atome handelt [106, 107, 133]. Es konnte gezeigt werden, dass die Fehlstellen auch bei kurzzeitigem Kontakt mit Luft stabil sind.

Für Graphen wird eine wesentlich unebenere Oberfläche in den STM-Aufnahmen beobachtet, was vor allem bei hohem Ionenfluss die Bestimmung der Defektdichte erschwert. Der Vergleich mit HOPG zeigt, dass die induzierten Defekte in Graphen sehr ähnliche Eigenschaften besitzen. Auch sie zeigen einen einzelnen Peak in der LDOS nahe der Fermi-Energie, und lassen sich somit als einzelne Fehlstellen identifizieren. Die magnetischen Eigenschaften dieser lokalisierten Elektronen wurden anschließend mit ESR untersucht.

In den ESR-Spektren wurde für die Fehlstellen bei hohen Ionenflussdichten ein schmales Resonanzsignal mit $g \approx 2,002$ und $\mu_0 \Delta H \approx 0,3 \text{ mT}$ beobachtet ($\rho^{Ion} \geq 10 / \text{nm}^2$). Der g -Faktor besitzt nur eine sehr geringe Anisotropie von 0,02 % (H parallel und senkrecht zur Graphenschicht), was im Einklang mit der schwachen Spin-Bahn-Kopplung ist. Die Linienform lässt sich am besten durch eine Pseudo-Voigt-Funktion beschreiben. Zusammen mit der schmalen Linienbreite zeigt sich dadurch der Einfluss des „exchange narrowing“. Für zwei Proben wurden in Temperaturserien die Anzahl der Spins $N_{Graphen}$ und die Curie-Weiss-Temperatur θ_{CW} bestimmt. Die resultierende Spindichte liegt in der Größenordnung $\rho^{Spin} \approx 1 / \text{nm}^2$, was einem mittleren Abstand von $r^{Spin} \approx 1 \text{ nm}$ entspricht. Über die Berechnung aus ΔH und J konnte dieser Wert auf einem unabhängigen Weg bestätigt werden. Die für Probe 4 bestimmte Erzeugungsrate von 0,2 Spins/Ion ist im Einklang mit den STM-Ergebnissen. Für Probe 5 mit der höchsten Ionenflussdichte scheint es zur Bildung von Mehrfachfehlstellen oder einem Ausheilen der Defekte zu kommen, was weiterer Untersuchungen bedarf. Hervorzuheben sind das negative Vorzeichen der Curie-Weiss-Temperatur $\theta_{CW} = -11,7 \text{ K}$ und $\theta_{CW} = -4,5 \text{ K}$ und die daraus bestimmten Austauschintegrale $J = 0,7 \text{ meV}$ und $J = 0,3 \text{ meV}$, für ρ_4^{Ion} und ρ_5^{Ion} respektive. Damit wird belegt, dass die dominante Austauschkopplung zwischen den lokalisierten Elektronen antiferromagnetisch ist. Somit bestätigen die Untersuchungen theoretische Vorhersagen

[152, 151], und es lässt sich eine mögliche ferromagnetische Ordnung ausschließen. Im kompletten Temperaturbereich zeigt sich ein paramagnetisches Verhalten, bis $T = 3,8\text{ K}$ wird kein Ordnungsübergang beobachtet.

Weiterführende experimentelle und theoretische Untersuchungen sind empfehlenswert, um beispielsweise die Frage zu beantworten, ob die lokalisierten Zustände π - oder σ -Charakter besitzen. Auch ist eine weiterführende theoretische Beschreibung der Austauschwechselwirkungen und der Größe von J interessant [135]. Des Weiteren besteht die Idee, den elektrisch kontaktierten Probenaufbau zu nutzen, um den Einfluss einer Back-Gate-Spannung zur Verschiebung der Fermi-Energie zu untersuchen.

6 Magnetisch dotierte topologische Isolatoren: $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$

In Kapitel 6 wird der mit Mn dotierte topologische Isolator Bi_2Te_3 behandelt. Für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften werden SQUID-Magnetometrie (Kap. 6.2) und Elektronenspinresonanz (Kap. 6.4) verwendet. Ergänzt werden diese Ergebnisse durch die in Abschnitt 6.3 gezeigten elektrischen Transportmessungen, die gemeinsam mit Dr. Frank Steckel durchgeführt wurden.

6.1 Einleitung

Topologische Isolatoren (TIs) sind eine der meist untersuchtesten Materialklassen der Festkörperphysik in den vergangenen Jahren [55, 56, 112]. Sie zeichnen sich durch ihre elektronischen Eigenschaften aus, die innerhalb des Materials (im Bulk) und an der Oberfläche unterschiedlich sind. Im Bulk sind TIs Isolatoren, die aufgrund einer besonders starken Spin-Bahn-Kopplung eine Bandinversion besitzen. Das bedeutet, dass im Vergleich zu normalen Isolatoren Leitungs- und Valenzband vertauscht sind. An der Ober- oder Grenzfläche kehrt sich diese Bandinversion wieder um, sodass leitfähige Oberflächenzustände entstehen. Die Oberflächenzustände haben eine lineare Banddispersion, ähnlich wie in Graphen, und zusätzlich ist die Spinrichtung fest an den Wellenvektor \vec{k} gekoppelt. Da die Oberflächenzustände ein Resultat der Materialeigenschaften im Bulk sind, sind sie robust gegen nicht magnetische Störstellen. Durch magnetische Felder kann eine Bandlücke in den Oberflächenzuständen erzeugt werden, da dann die Zeitumkehrinvarianz verletzt ist, die die Oberflächenzustände schützt. Es hat sich herausgestellt, dass ein solches System von besonderem Interesse ist, da es eine Reihe von exotischen Phänomenen zeigen kann, wie den topologischen magnetoelektrischen Effekt [110], den quantisierten anomalen Hall-Effekt [153, 29], die Existenz von magnetischen Monopolen [111] oder riesenmagnetooptische Effekte [130]. Eine mögliche Variante zum Einbringen von magnetischen Feldern ist das Dotieren mit magnetischen Ionen, was hier behandelt werden soll. Als Standardmaterialien für dreidimensionale topologische Isolatoren haben sich Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 etabliert, da sie

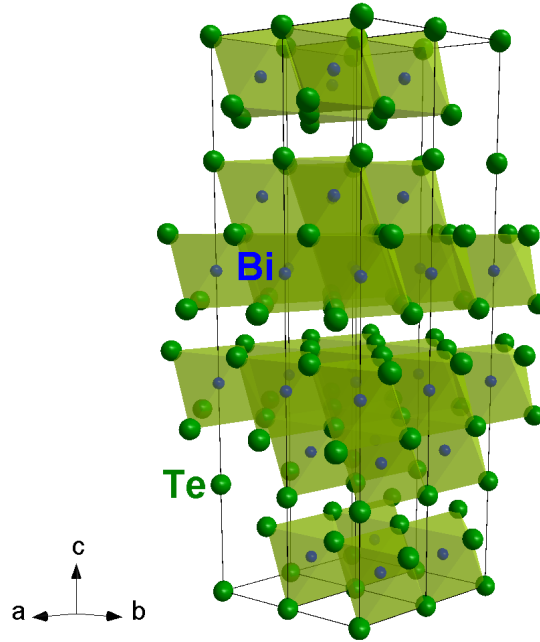


Abbildung 6.1.1: Kristallstruktur Bi_2Te_3 : Bi^{3+} (blau) und Te^{2-} (grün). Eingezeichnet sind die Koordinationsoktaeder der Bi-Ionen (hellgrün) und die Einheitszelle (schwarz). Die Kristallstruktur besteht aus Fünffachschichten Te-Bi-Te-Bi-Te, die entlang der c -Achse gestapelt sind.

eine relativ große Bandlücke (Bulk) besitzen und Kristalle mit stöchiometrischer Zusammensetzung bilden [56]. Allerdings besitzen diese Materialien aufgrund von Kristallfehlern wie der Fehlbesetzung der Gitterplätze (z. B. Bi auf Te-Plätzen oder umgekehrt) meist eine endliche Leitfähigkeit im Bulk [159], was die Untersuchung der Oberflächenzustände erschwert.

In der vorliegenden Arbeit werden $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ -Einkristalle mit $x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,07$ und $0,09$ untersucht, die von Hor u. a. [61] hergestellt und eingehend charakterisiert wurden. Sie zeigen eine ferromagnetische Ordnung für $x \geq 0,04$ mit Übergangstemperaturen von $T_C = 9 - 12$ K. Es wurde gezeigt, dass die Mn-Ionen die Bi-Plätze besetzen und homogen verteilt sind, d. h. keine Cluster bilden. Bi_2Te_3 -Kristalle haben eine Tetradymitstruktur mit einem rhomboedrischen Gitter und der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166). Wie in Abb. 6.1.1 zu sehen ist, besteht Bi_2Te_3 aus einer Abfolge von Fünffachschichten Te-Bi-Te-Bi-Te, die entlang der c -Achse gestapelt sind. Zwischen zwei Stapeln von Fünffachschichten besteht nur eine schwache Van-der-Waals-Bindung. Daher lassen sich die Kristalle leicht entlang der Schichten (a - b -Ebene) spalten. Die Bi^{3+} -Ionen besitzen eine fast regelmäßige oktaedrische Koordination durch Te^{2-} -Ionen mit leicht trigonaler Verzerrung. An dem gleichen Batch

von Proben, die von Hor u. a. [61] charakterisiert und auch in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, wurden ebenso Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und Photoemissionsspektroskopie (PES) durchgeführt [143, 144]. Es zeigt sich, dass die Mn-Ionen in einer leicht gemischten Valenz vorliegen, der Grundzustand allerdings vom $3d^5$ -Zustand dominiert wird. Die entsprechenden Mn^{2+} -Ionen wirken in $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ als Elektronenakzeptor, und es kommt zu einer Ladungsdotierung. Die elektrischen Transportmessungen von Hor u. a. [61] bestätigen dieses Bild, die Kristalle sind p-leitend (Löcher).

Um die Oberflächenzustände in Bi_2Te_3 gezielt durch die magnetische Dotierung manipulieren zu können, ist ein tief gehendes Verständnis der magnetischen Kopplung der Mn-Ionen in $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ notwendig. Dies stellt nicht nur die Motivation für die hier präsentierten ESR-Messungen dar, sondern auch für eine Reihe von theoretischen Arbeiten [83, 88, 153, 4, 101, 57, 159, 86, 142, 69], die im Folgenden in Auszügen vorgestellt werden sollen.

In einer ersten LSDA-Studie von Larson u. Lambrecht [83] wird die Dotierung mit der ganzen Reihe von $3d$ -Übergangsmetallen (Ti - Zn) in Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 und Sb_2Te_3 untersucht. Es wird festgestellt, dass es aufgrund des starken Größenunterschieds zwischen den Übergangsmetallionen und den substituierten Bi- bzw. Sb-Ionen nur zu einer schwachen Hybridisierung der d -Orbitale mit den p -Orbitalen der Nachbarn (Te bzw. Se) kommt. Dies gilt insbesondere für die Übergangsmetalle, die zeitig in der Periode stehen. Infolgedessen wird keine Kristallfeldaufspaltung in t_{2g} - und e_g -Level beobachtet. Die elektronische Struktur ähnelt dem atomaren Fall, die Besetzung der Zustände folgt den Hundschen Regeln, und es kommt zu einer starken Spinaufspaltung. Ein entsprechendes Szenario wird auch für Mn erwartet, wobei auch festgestellt wird, dass für die zweite Hälfte der Periode die Hybridisierung zunimmt. Im Gegensatz dazu wird in den Berechnungen von Niu u. a. [101] („first-principles calculations“) für Mn^{3+} -Ionen ($3d^4$) auf den Bi-Plätzen in Bi_2Te_3 eine starke Hybridisierung mit den p -Orbitalen der Te-Ionen vorhergesagt. Als Resultat befindet sich die d -Schale von Mn in einem $t_{2g}^3 e_g^1$ -Zustand. Als Folge der Hybridisierung wird die Kopplung zwischen den magnetischen Mn-Ionen durch den Superaustausch über die Te-Ionen erklärt. Die Relevanz dieser Ergebnisse ist fraglich, da in späteren Berechnungen von Zhang u. a. [159] gezeigt werden konnte, dass Mn in Bi_2Te_3 in der Valenz $2+$ vorliegt, was auch in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist [61, 143]. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Li u. a. [86] („first-principle“) zu Mn in Bi_2Te_3 wird ähnlich zu Larson u. Lambrecht [83] wieder der Fall ohne ausgeprägte Hybridisierung vorhergesagt. Es werden starke Anzeichen für das Vorhandensein einer halb gefüllten $3d^5$ -Konfiguration gefunden. Dies entspricht Mn^{2+} , was gleichbedeutend mit einem Akzeptorverhalten ist. Die Orbitale ähneln dem atomaren Fall, und die Besetzung folgt

den Hundschen Regeln. Die ferromagnetische Kopplung zwischen den Mn-Momenten wird über die relativ schwache, aber langreichweitige RKKY-Wechselwirkung erklärt, welche über die induzierten Löcher im Valenzband vermittelt wird. Es sei erwähnt, dass für Mn-Ionen, die zwischen den Fünffachschichten (in der Van-der-Waals-Lücke) platziert werden, ein Elektronendonatorverhalten (n-Typ) vorhergesagt wird [86]. In einer ebenfalls kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Vergniory u. a. [142] wird erneut eine ganze Reihe von 3d-Übergangsmetallen (Ti - Co) in Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 und Sb_2Te_3 untersucht. Es werden wiederum eine starke Hybridisierung vorhergesagt und die Austauschintegrale J_{ij} zu den nächsten Nachbarn berechnet. Die Art der Kopplung zwischen den Übergangsmetallionen hängt dabei von der Position ab. Für Ionen in derselben Bi-Schicht wird eine Kopplung über freie Ladungsträger vorhergesagt. Zwischen verschiedenen Schichten wird hingegen eine Kopplung über den Superaustausch erwartet. Für Mn ergeben die Berechnungen im Vergleich zu den anderen Übergangsmetallen nur relativ kleine Werte $|J_{ij}| \lesssim 2 \text{ meV}$.

Die bisherigen experimentellen Arbeiten zu magnetischer Dotierung in Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 und Sb_2Te_3 ergeben ebenfalls kein einheitliches Bild. Für makroskopische Einkristalle scheint dabei die Art der Ladungsträger (p-Typ: Löcher, n-Typ: Elektronen) eine entscheidende Rolle zu spielen. Es ist zu beachten, dass sich die Art der Ladungsträger durch unterschiedliche Kristallgitterdefekte in Sb_2Te_3 (p-Typ), Bi_2Te_3 (p- oder n-Typ) und Bi_2Se_3 (meist n-Typ) unterscheidet [159]. In p-leitenden Sb_2Te_3 wurde eine ferromagnetische Ordnung für die Dotierung mit V [44], Cr [45] und Mn [37] gefunden, wobei für Mn auch ein rein paramagnetisches Verhalten berichtet wurde [46]. Auch p-leitendes Bi_2Te_3 zeigt bei der Dotierung mit Fe [80, 81] und Mn [37, 61, 35] Ferromagnetismus. Außerdem existiert ein Bericht über Ferromagnetismus in n-leitenden Bi_2Te_3 mit Mn-Dotierung in den Van-der-Waals-Lücken, bei dem allerdings auch Mn-reiche Verunreinigungen beobachtet wurden. Für n-leitendes Bi_2Se_3 wurde bei der Dotierung mit Cr [39] und Fe [125, 81, 36, 39] keine magnetische Ordnung gefunden, und auch bei der Mn-Dotierung zeigt sich nur ein Spinglasverhalten [38]. Als Erklärung für die ferromagnetische Ordnung wird zumeist die RKKY-Wechselwirkung angeführt. Es kann vermutet werden, dass Ferromagnetismus in den genannten Materialien nur durch Löcher in den Valenzbändern vermittelt werden kann und nicht durch die Elektronen in den Leitungsbändern, was durch die unterschiedlichen effektiven Massen und Austauschintegrale erklärt werden kann [80].

Ein anderes Bild zeigt sich für dünne Schichten von Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 und Sb_2Te_3 , in denen die Leitfähigkeit des Bulks deutlich reduziert oder sogar ausgelöscht werden kann, wodurch die elektronischen Eigenschaften von den Oberflächenzuständen dominiert werden. Für die magnetische Kopplung wurden von theoretischer Seite zwei zusätzliche Modelle vorgeschlagen. Einerseits könnte die Kopplung durch die leitfähigen Oberflächenzustände

via RKKY-Wechselwirkung vermittelt werden [88, 4]. Andererseits wurde für Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 und Sb_2Te_3 als zweidimensionale Systeme mit isolierendem Bulk ein Modell vorgeschlagen, das auf dem Van-Vleck-Mechanismus und dessen Verstärkung durch die starke Spin-Bahn-Kopplung und der damit verbundenen Bandinversion beruht [153]. Experimentell lässt sich in dünnen Schichten Ferromagnetismus nicht nur in p-leitenden Materialien wie V- [161] oder Cr-dotierten [162] Sb_2Te_3 finden, sondern auch in einer Vielfalt von n-leitenden Systemen: Cr- [160] und Mn-dotiertes [35] $\text{Bi}_2\text{Se}_y\text{Te}_{3-y}$, Cr- [51, 76] und Mn-dotiertes [158, 145] Bi_2Se_3 , und außerdem in Cr- [14] und Mn-dotierten [84, 33, 117] Bi_2Te_3 . In Cr-dotierten $\text{Bi}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_3$ konnte sogar gezeigt werden, dass die ferromagnetische Ordnung unabhängig ist von der Art der Ladungsträger, was als experimenteller Beweis für den Van-Vleck-Mechanismus in dünnen Schichten gewertet wurde [29, 30].

Obwohl sich ESR für die Untersuchung der Wechselwirkungen in magnetisch dotierten Systemen anbieten, gibt es nur wenige Studien an Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 und Sb_2Te_3 [47, 65, 50, 145, 121]. Berichte existieren über mit Gd dotiertes Bi_2Te_3 [47, 65] und Bi_2Se_3 [50]. Außerdem haben von Bardeleben u. a. [145] dünne Schichten von Mn-dotierten Bi_2Se_3 im ferromagnetisch geordneten Zustand unterhalb von $T_C = 6\text{ K}$ untersucht. In den FMR-Spektren wird eine einzelne Resonanzlinie mit ausgeprägter Winkelabhängigkeit beobachtet. Die ferromagnetischen Wechselwirkungen werden mit der Kopplung über die Leitungselektronen erklärt. Es ist allerdings anzumerken, dass in einer vorangegangenen Studie für dieselben Proben eine inhomogene Mn-Verteilung beobachtet wurde [159]. In der Veröffentlichung von Silva u. a. [121] wurden $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ -Nanokristalle untersucht, die in einer Glasmatrix eingebettet sind. In den ESR-Untersuchungen zeigen sich zwei leicht verschobene Resonanzsignale mit Hyperfeinaufspaltung. Deren Ursache wird auf unterschiedliche Positionen der Mn-Ionen innerhalb und auf der Oberfläche der Nanokristalle zurückgeführt. Der Mangel an ausführlichen ESR-Studien an qualitativ hochwertigen Einkristallen stellt eine zusätzliche Motivation für die hier präsentierten Untersuchungen an $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ dar.

6.2 Magnetisierungsmessungen

Die Messungen der Magnetisierung wurden mit einem SQUID-Magnetometer mit VSM-Aufsatz von der Firma Quantum Design durchgeführt. Während der Messung der Temperaturabhängigkeit wurde ein kleines externes Magnetfeld $\mu_0 H = 0,1\text{ T}$ angelegt, ein Feld für das sich die Magnetisierung $M(H)$ linear verhält. Die Richtung von H war dabei senkrecht zur kristallographischen c -Achse und somit parallel zu der Schichtstruktur. In Abb. 6.2.1 ist die temperaturabhängige Suszeptibilität χ im Bereich $T = 1,8 - 50\text{ K}$ für vier Proben mit verschiedener Mn-Konzentration x dargestellt. Für die Proben mit $x \geq 0,04$

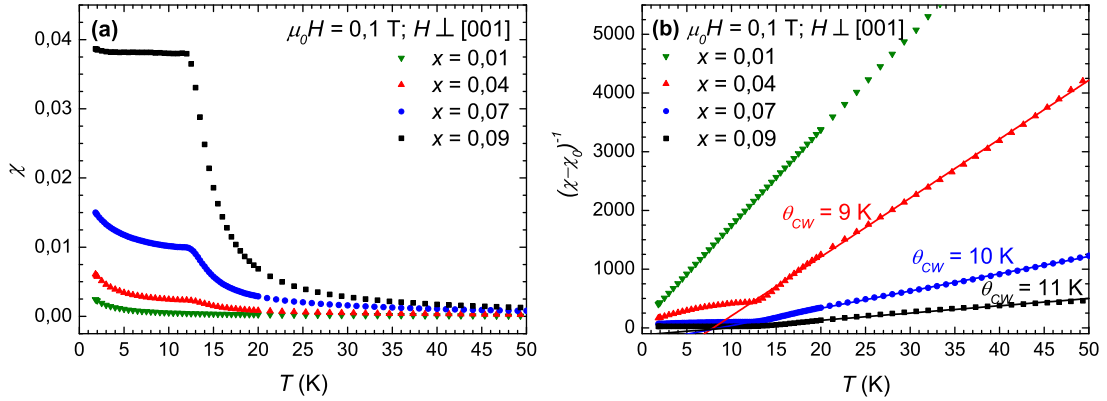


Abbildung 6.2.1: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$: (a) χ , (b) $(\chi - \chi_0)^{-1}$. Gezeigt sind die Messungen für vier verschiedene Mn-Gehalte x . Das externe Magnetfeld $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$ war senkrecht zur c -Achse orientiert.

zeigt sich zusätzlich zum paramagnetischen Verhalten ein ferromagnetischer Übergang mit $T_C \approx 12 \text{ K}$. Das beobachtete Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit vorangegangenen Messungen von Hor u. a. [61], in denen $T_C = 9 \text{ K}$ für $x = 0.04$ und $T_C = 12 \text{ K}$ für $x = 0.09$ aus Arrott-Auftragungen bestimmt wurde.

Um das paramagnetische Verhalten zu verdeutlichen, wurde in Abb. 6.2.1 (b) die inverse Suszeptibilität aufgetragen. Dabei wurde ein konstanter diamagnetischer Beitrag $\chi_0 < 0$ berücksichtigt. Oberhalb der Übergangstemperatur folgen die Messwerte dem Curie-Weiss-Verhalten und lassen sich durch $\chi - \chi_0 = C/(T - \theta_{CW})$ anpassen. Die Curie-Weiss-Temperaturen liegen im Bereich von T_C und sind im Einklang mit den von Hor u. a. [61] bestimmten Werten. Aus der Curie-Konstanten C lässt sich das effektive magnetische Moment pro Mn-Ion μ_{eff} bestimmen:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B M_{mol}}{\mu_0 N_A \rho} \cdot C} \quad (6.2.1)$$

Dabei stellt k_B die Boltzmann-Konstante, M_{mol} die molare Masse, μ_0 die magnetische Feldkonstante, N_A die Avogadro-Konstante und ρ die Dichte dar. Die erhaltenen Werte liegen im Bereich $\mu_{eff} = 5.5 - 5.8 \mu_B$ und damit knapp unterhalb des theoretisch erwarteten Wertes $\mu_{theo} = g\sqrt{S(S+1)} = 5.9 \mu_B$ für Mn^{2+} mit $S = 5/2$ und $L = 0$. Nur für $x = 0.04$ ergibt sich ein geringerer Wert mit $\mu_{eff} = 4.3 \mu_B$. Die Werte für die effektiven magnetischen Momente deuten somit auf eine Valenz von Mn^{2+} hin. Es sei aber erwähnt, dass diese Bestimmung der Valenz nur eine indirekte Methode darstellt, die insbesondere durch die

Unsicherheit von x ungenau sein kann, was auch die Abweichung für $x = 0,04$ erklären kann. Eine zuverlässigere Bestimmung erhält man mit XAS, wo die Valenz von Mn^{2+} bestätigt wurde [143].

6.3 Elektrischer Transport

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften wurden Messungen des Widerstands R_{xx} und des Hall-Widerstands R_{xy} an denselben Proben durchgeführt, die auch für die ESR- und Magnetisierungsmessungen verwendet wurden. Die Proben wurden in einem speziellen Probenstab aufgeklebt und mithilfe von Silberleitlack mit vier oder sechs Kontakten versehen. Der Strom wurde in der kristallographischen a - b -Ebene angelegt (x -Richtung) und die Spannung parallel und senkrecht (y -Richtung) gemessen, woraus sich jeweils R_{xx} und R_{xy} ergeben. Für die Messung von Temperatur- und Feldabhängigkeiten wurde der Probenstab in einem Oxford-Kryostaten (Temperaturbereich: $T = 4 - 300$ K) mit supra-leitender Spule ($\mu_0 H_{max} = 15$ T) platziert. Bei den Messungen mit dem externen Feld H war dieses senkrecht zur a - b -Ebene orientiert (parallel zur c -Achse). Unter Berücksichtigung der Geometrie der Probe und der Kontakte ergibt sich der spezifische Widerstand ρ_{xx} bzw. ρ_{xy} . Die drei Proben mit einem ferromagnetischen Phasenübergang ($x = 0,04$; $0,07$ und $0,09$) wurden untersucht. Die Temperaturabhängigkeit $\rho_{xx}(T)$ ist in Abb. 6.3.1 dargestellt. Es zeigt sich ein metallisches Verhalten in $\rho_{xx}(T)$, wie man es für einen stark dotierten Halbleiter erwarten kann. In Übereinstimmung mit vorangegangenen Untersuchungen [61] steigt der spezifische Widerstand mit der Mn-Konzentration x an. Dies kann mit der Zunahme der Anzahl an Streuzentren erklärt werden, die durch die stärkere Dotierung entsteht. Wie man im Inset von Abb. 6.3.1 sieht, zeigt die am höchsten dotierte Probe ($x = 0,09$) eine Anomalie bei der Übergangstemperatur $T_C \approx 12$ K. Die erhöhte Streuung resultiert aus der Zunahme der magnetischen Fluktuationen, die sich über die Austauschkopplung auch auf die Ladungsträger auswirkt, und wurde auch schon für vergleichbare Systeme beobachtet [44, 61].

Zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration p wurden Hall-Messungen durchgeführt, wie sie exemplarisch für $x = 0,07$ in Abb. 6.3.2 (a) zu sehen sind. Dabei wurden die gezeigten Kurven symmetrisiert, indem die Messwerte für positive und negative Felder H subtrahiert wurden $\rho_{xy}(|H|) = \frac{1}{2}[\rho_{xy}(H > 0) - \rho_{xy}(H < 0)]$. Im Gegensatz zu ρ_{xx} ändert ρ_{xy} sein Vorzeichen mit dem Vorzeichen von H , sodass auf diese Weise Beiträge von ρ_{xx} ausgeschlossen werden können, die evtl. durch eine ungenaue Kontaktgeometrie entstehen können. Für hohe Temperaturen ($T = 300$ K) zeigt sich ein lineares Verhalten $\rho_{xy} = R_H \mu_0 H$, wobei der Anstieg R_H die Hall-Konstante darstellt. Aus R_H und der Ele-

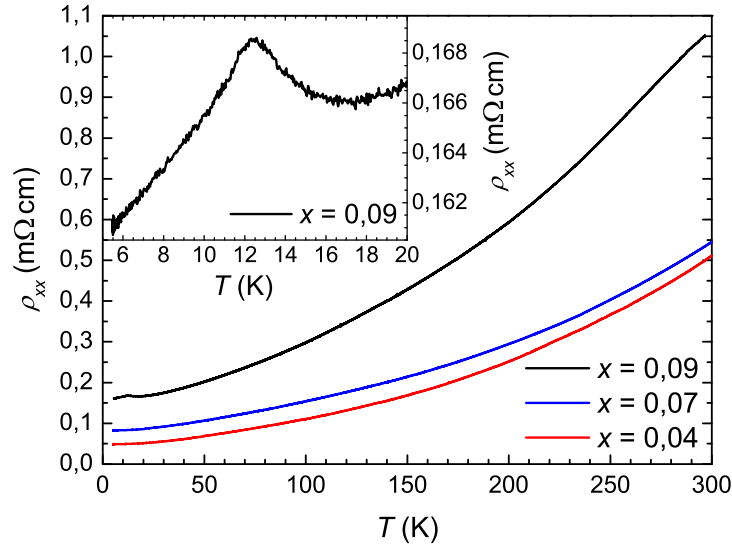


Abbildung 6.3.1: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands ρ_{xx} für $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ mit verschiedenen Mn-Konzentrationen x . Im Inset ist der vergrößerte Tieftemperaturbereich für $x = 0,09$ dargestellt, in dem man ein Maximum an der ferromagnetischen Übergangstemperatur $T_C \approx 12$ K erkennt.

mentarladung e kann die Ladungsträgerkonzentration $p_{Hall} = 1/eR_H$ berechnet werden. Es kann gegebenenfalls ein Beitrag zu ρ_{xy} durch den anormalen Hall-Effekt auftreten, welcher durch die Magnetisierung der Probe M entsteht ($\rho_{xy} = R_H\mu_0H + R_{AH}\mu_0M$). Um diesen Beitrag auszuschließen, wurde R_H im Feldbereich $\mu_0H = 11 - 15$ T bestimmt, für den M gesättigt ist [61]. Wie man in Abb. 6.3.2 (b) sehen kann, ergeben sich für alle drei Proben im untersuchten Temperaturbereich positive Werte in der Größenordnung $10^{19} \text{ cm}^{-3} \lesssim p \lesssim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Mit steigender Mn-Konzentration x steigt p_{Hall} , was das Akzeptorverhalten bestätigt und ein weiteres Indiz für den Valenzzustand Mn^{2+} darstellt.

Für sinkende Temperaturen zeigen die Hall-Messungen ein zunehmend nicht lineares Verhalten, insbesondere für kleine Felder. Zusätzlich sind für $x = 0,07$ und $T = 7$ K auch Schubnikov-de-Haas-Oszillationen bei hohen Feldern sichtbar, die weiter unten diskutiert werden. Ein ähnliches nicht lineares Verhalten bei niedrigen Feldern wurde bereits von Rischau u. a. [115] beobachtet und durch die Anisotropie der Fermi-Oberfläche oder die Existenz eines zweiten leitenden Valenzbandes erklärt. Die Anisotropie der Fermi-Oberfläche wurde für das Valenzband bereits durch Köhler [74] untersucht und ein Modell entwickelt, das die Fermi-Oberfläche als einen sechsfach entarteten Ellipsoiden beschreibt (siehe auch [42]). Köhler [74] hat außerdem festgestellt, dass für hohe Ladungsträgerkon-

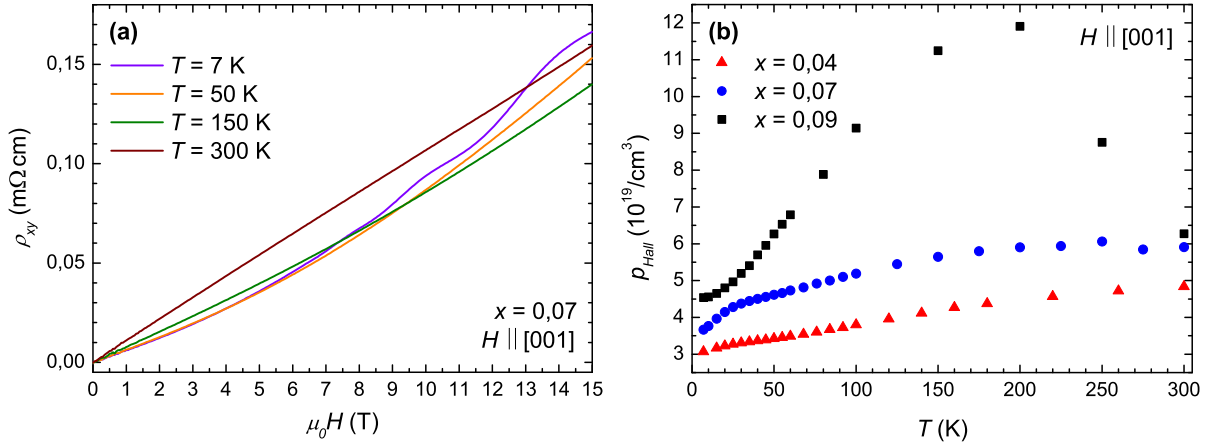


Abbildung 6.3.2: Hall-Messungen an $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$: (a) Feldabhängigkeit des Hall-Widerstands ρ_{xy} für $x = 0,07$. Die Messungen wurden innerhalb der a - b -Ebene durchgeführt, das externe Magnetfeld H war parallel zur c -Achse orientiert. (b) Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration p_{Hall} für verschiedene Mn-Konzentrationen x .

zentrationen $p > 4 \cdot 10^{-18} \text{cm}^{-3}$ ein zweites Valenzband bevölkert wird, was auch durch spätere Untersuchungen bestätigt wurde [66, 82]. Ein weiteres Indiz für die Existenz eines zweiten leitenden Valenzbandes ist die Temperaturabhängigkeit von p_{Hall} , die mit steigendem x , also mit stärkerer Verschiebung des Fermi-Niveaus, zunimmt [66, 82].

Wie erwähnt, sind für $x = 0,07$ bei tiefen Temperaturen deutliche Schubnikow-de-Haas-Oszillationen sichtbar, wie auch Abb. 6.3.3 verdeutlicht. Hierbei ist jeweils die Ableitung nach dem Feld H von R_{xx} (linke Achse in Blau) und R_{xy} (rechte Achse in Rot) über dem Inversen von H aufgetragen. Die Frequenz der Schubnikow-de-Haas-Oszillationen F ist abhängig von der Querschnittsfläche der Fermi-Oberfläche $S_{\perp H}$ senkrecht zum externen Magnetfeld H [74, 81]. Im vorliegenden Fall ist H parallel zur c -Achse ($S_{\perp H} = S_c$), womit folgt:

$$\frac{1}{F} = \Delta \left(\frac{1}{\mu_0 H} \right) = \frac{2\pi e}{\hbar S_c} \quad (6.3.1)$$

Dabei ist e die Elementarladung, und die Frequenz F wird aus der Periodendauer Δ ($1/\mu_0 H$) bestimmt. Zur Berechnung der Ladungsträgerkonzentration p_{SdH} ist es notwendig, die Form der Fermi-Oberfläche zu kennen, die von Köhler [74] als sechsfach entarteter Ellipsoid beschrieben wurde. Folgt man der Beschreibung, so lässt sich ein Anisotropieparameter

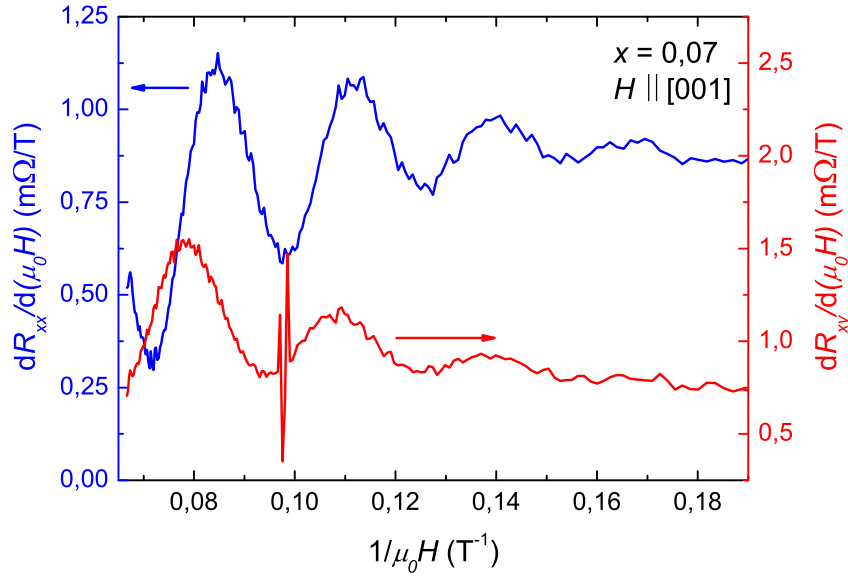


Abbildung 6.3.3: Schubnikow-de-Haas-Oszillationen in den Widerstandsmessungen an $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ mit $x = 0,07$: Aufgetragen sind die Feldableitungen des Magnetowiderstandes R_{xx} (linke Achse in Blau) und des Hall-Widerstandes (rechte Achse in Rot) über dem inversen Magnetfeld H^{-1} . Die Messungen wurden innerhalb der a - b -Ebene durchgeführt, das externe Magnetfeld H war parallel zur c -Achse orientiert.

$\eta = 1,515$ einführen, mit dem man das Volumen des Ellipsoiden V aus der Querschnittsfläche S_c näherungsweise berechnen kann [74, 81]. Unter Berücksichtigung des Vorfaktors 6 für die Entartung ergibt sich dann die Ladungsträgerkonzentration p_{SdH} wie folgt:

$$p_{SdH} = 6 \cdot \frac{2V}{(2\pi)^3} \approx 6 \cdot \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot \eta \cdot S_c^{\frac{3}{2}} \quad (6.3.2)$$

Mit $F = 34,6 \text{ T}$ erhält man aus Gl. (6.3.1) und Gl. (6.3.2) $p_{SdH} \approx 1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert ist von der gleichen Größenordnung, aber geringer als die Ladungsträgerkonzentration, die aus den Hall-Messungen bestimmt wurde $p_{Hall} = 3,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Vergleichbare Unterschiede wurden bereits für Bi_2Te_3 [74, 66, 67] und Sb_2Te_3 [82] beobachtet und sind ein Beleg dafür, dass in diesem Bereich der Ladungsträgerkonzentration zwei Valenzbänder zu p_{Hall} beitragen. Es wird allerdings nur eine Frequenz in den Schubnikow-de-Haas-Oszillationen beobachtet, was an einer unterschiedlichen effektiven Masse in den Valenzbändern liegen kann, die sich direkt auf die Amplitude der Schubnikow-de-Haas-Oszillationen auswirkt [74].

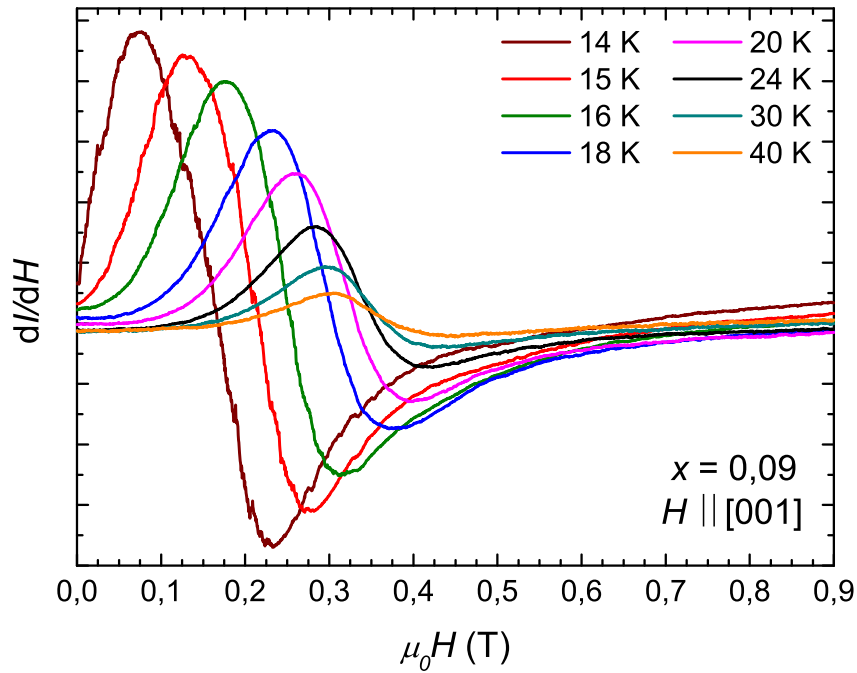


Abbildung 6.4.1: ESR an $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ mit $x = 0,09$: Temperaturserie von Spektren, gemessen für eine Orientierung des externen Magnetfeldes H parallel zur c -Achse.

6.4 Elektronenspinresonanz

Es wurden ESR-Messungen mit dem X-Band-Spektrometer an $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ -Einkristallen mit fünf verschiedenen Mn-Konzentrationen $x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,07$ und $0,09$ durchgeführt. Dabei wird eine einzelne Resonanzlinie beobachtet, die eine ausgeprägte Winkel- und Temperaturabhängigkeit zeigt. Der g -Faktor liegt bei $g \approx 2$ (für $T \geq 50 \text{ K}$), und die Intensität des Signals steigt mit der Mn-Konzentration x . Daher kann die Resonanzlinie den Mn^{2+} -Ionen mit $S = 5/2$ und $L = 0$ zugeordnet werden. Für $x \leq 0,02$ ist die Intensität so gering, dass sich das Signal nur für einen kleinen Winkel- und Temperaturbereich eindeutig vom Hintergrund, wie er z. B. durch den verwendeten Kleber entsteht, unterscheiden lässt. Systematische Studien in Winkel und Temperatur werden im Folgenden daher nur für $x \geq 0,04$ gezeigt, wobei sich zuerst auf den höchsten Mn-Gehalt $x = 0,09$ konzentriert werden soll.

Abb. 6.4.1 zeigt eine typische Serie von Spektren für verschiedene Temperaturen. Für $x = 0,07$ wurde für Feldorientierung in der Nähe von $\theta = 0^\circ$ ($H \parallel c$ -Achse) ein zweites, schwächeres Signal beobachtet, das sich für $\theta = 90^\circ$ ($H \perp c$ -Achse) mit dem intensiveren Signal überlagert. Dieses zweite Resonanzsignal stammt wahrscheinlich von einer Fremdpha-

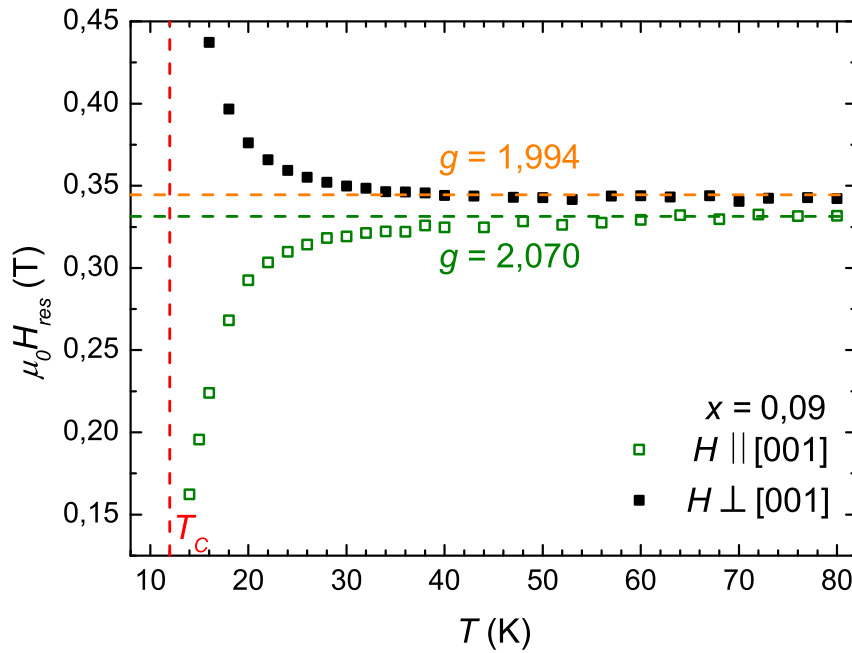


Abbildung 6.4.2: ESR an $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ mit $x = 0,09$: Temperaturabhängigkeit des Resonanzfeldes H_{res} für zwei Orientierungen H parallel (grün) und senkrecht (schwarz) zur c -Achse.

se und wird daher nicht weiter betrachtet. Es wird keine Fein- oder Hyperfeinaufspaltung beobachtet, das Signal wird durch den Austausch zwischen den lokalisierten Momenten zu einer einzelnen Resonanzlinie verschmolzen, was als „exchange narrowing“ bekannt ist. Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon für Mn in Bi_2Se_3 beobachtet [145]. Die beobachtete Resonanzlinie ist asymmetrisch, mit einem Verhältnis von ca. 2,5 zwischen den Beträgen der Intensität von Maximum und Minimum. Diese sogenannte Dyson-Linienform ist charakteristisch für das Signal von magnetischen Fremdatomen in Metallen [15]. Die freien Ladungsträger schirmen das tiefe Eindringen der Mikrowellen ab, d.h. sie sorgen für eine endliche Eindringtiefe. Außerdem führen die mobilen Ladungsträger für das gemessene Resonanzsignal zu einer Mischung der Beiträge von Absorption und Dispersion, was in der beschriebenen asymmetrischen Linie resultiert. Dysonförmige Linien wurden auch schon für die Gd^{3+} -Dotierung in Bi_2Te_3 [47, 65] und Bi_2Se_3 [50] beobachtet. In beiden Fällen beobachtet man auch eine Feinaufspaltung, da die magnetischen Orbitale in $4f$ -Elementen stärker lokalisiert sind und daher einen geringeren Austausch mit der Umgebung besitzen als in $3d$ -Elementen. Die Resonanzlinie konnte in allen Fällen mit einer Dyson-Funktion gut angepasst werden, und die erhaltenen Parameter für das Resonanzfeld H_{res} und die Linienbreite ΔH werden im Folgenden diskutiert.

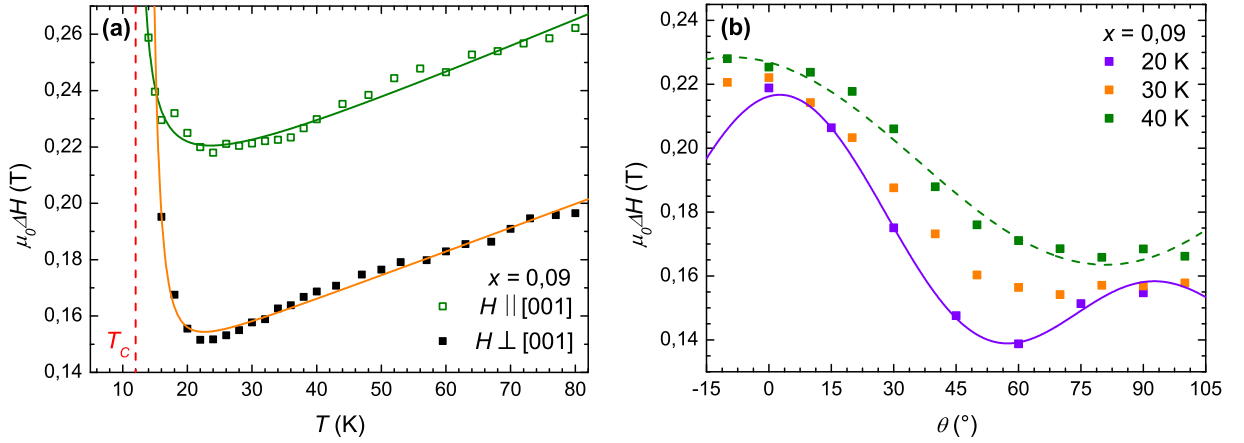


Abbildung 6.4.3: ESR an $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ mit $x = 0,09$: (a) Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ΔH für zwei Orientierungen $H \parallel c$ ($\theta = 0^\circ$) und $H \perp c$ ($\theta = 90^\circ$), wobei die Linien die Fits der Messungen nach Gl. (6.4.2) sind. (b) Winkelabhängigkeit der Linienbreite ΔH für verschiedene Temperaturen. Dabei stellt die durchgezogene violette Linie den Fit für $T = 20 \text{ K}$ mit $\Delta H \propto (3 \cos^2 \theta - 1)^2$ und die gestrichelte grüne Linie den Fit für $T = 40 \text{ K}$ mit $\Delta H \propto (\cos^2 \theta + 1)$ dar.

Wie bereits in den Spektren in Abb. 6.4.1 zu sehen ist, gibt es eine deutliche Verschiebung der Resonanzlinie mit der Temperatur. So sieht man in Abb. 6.4.2, dass $H_{res}(T)$ ein unterschiedliches Verhalten für H parallel und senkrecht zur c -Achse zeigt. Von hohen Temperaturen kommend, verschiebt sich das Resonanzfeld mit der Annäherung an die Übergangstemperatur T_C für $H \parallel c$ zu niedrigeren und für $H \perp c$ zu höheren Feldern. Dies ist ein klares Zeichen für die Ausbildung von internen Magnetfeldern, die entlang der c -Richtung orientiert sind. Das Verhalten ist im Einklang mit den Magnetisierungsmessungen im geordneten Zustand, bei denen beobachtet wurde, dass die leichte Richtung der Magnetisierung („easy axis“) ebenfalls entlang der c -Achse orientiert ist [61]. Eine ähnliche Anisotropie wird durch von Bardeleben u. a. [145] in FMR-Messungen an $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ beobachtet, wobei die leichte Richtung senkrecht zu c ist, was sich auf die Formanisotropie der dünnen Schicht zurückführen lässt. Oberhalb von T_C lässt sich die kurzreichweitige Ordnung in Form der Verschiebung des Resonanzfeldes bis $T \approx 40 \text{ K}$ deutlich beobachten. Für höhere Temperaturen zeigt H_{res} ein nahezu konstantes Verhalten, was in Abb. 6.4.2 durch die beiden horizontalen, gestrichelten Linien verdeutlicht wird. Diese repräsentieren den Mittelwert im Bereich $T = 50 - 80 \text{ K}$ und entsprechen den g -Werten $g = 1,994$ für $H \parallel c$ und $g = 2,070$ für $H \perp c$. Für Mn^{2+} -Ionen ($S = 5/2$, $L = 0$) in einer oktaedrischen Umgebung erwartet man nahezu keine Kristallfeldaufspaltung. Dementsprechend nimmt der g -Faktor in erster Näherung den Wert des freien Elektrons ($g = 2,0023$) an. In der

Tat beobachtet man für Mn^{2+} in isolierenden Materialien Werte im Bereich $g = 2,001 - 2,0015$ [5], deren Abweichung von $g = 2,0023$ durch die Beimischung von angeregten Zuständen erklärt werden kann. Die hier beobachtete Anisotropie ist allerdings deutlich größer. Man kann vermuten, dass die internen Magnetfelder, die durch die kurzreichweitigen Korrelationen entstehen, auch noch bis zu den höchsten beobachteten Temperaturen einen entscheidenden Anteil zur Anisotropie in H_{res} beitragen. Andererseits ist bekannt, dass es in leitenden Systemen zusätzliche Beiträge zur Kristallfeldaufspaltung durch eine kovalente Bindung zwischen den lokalisierten Momenten und den leitenden Bändern geben kann [15]. Der Grad der kovalenten Bindung kann von der Orientierung der magnetischen Orbitale abhängen und führt somit zu einer Anisotropie. Für die Proben mit $x = 0,04$ und $x = 0,07$ werden fast identische Werte in H_{res} mit dem gleichen Temperaturverhalten beobachtet, wie sie für $x = 0,09$ gezeigt wurden.

Auch die Linienbreite besitzt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Diese wird für die beiden Orientierungen H parallel und senkrecht zur c -Achse in Abb. 6.4.3 (a) gezeigt. Für $T \gtrsim 25 \text{ K}$ steigt die Linienbreite linear mit der Temperatur, ein Verhalten, das durch die Korringa-Relaxationsrate beschrieben wird [75, 15]:

$$\Delta H_{Korringa}(T) = \frac{2H_{res}}{\hbar\nu} \cdot (D(E_F)J_{cd})^2 \cdot k_B T \quad (6.4.1)$$

Dabei ist $D(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermi-Energie und J_{cd} das Austauschintegral zwischen den leitenden Elektronen bzw. Löchern und den d -Orbitalen der Mn-Ionen. Das Produkt $(D(E_F) \cdot J_{cd})$ ergibt sich dabei aus der Mittelung über die gesamte Fermi-Oberfläche. Die Korringa-Relaxationsrate ist temperaturabhängig, da das Austauschintegral vom Überlapp der Wellenfunktionen und somit von der Breite des leitenden Bandes abhängt, die linear mit T zunimmt. Die Beobachtung des Korringa-Verhaltens für ΔH ist ein Beweis dafür, dass die lokalisierten Elektronen der Mn-Ionen mit mobilen Ladungsträgern, in diesem Fall den Löchern, koppeln. Dies impliziert, dass die Kopplung zweier lokalisierter Mn-Momente ebenfalls über die mobilen Ladungsträger vermittelt wird. Aus dem Anstieg $b = \mu_0 d\Delta H/dT$ kann J_{cd} berechnet werden, wenn $D(E_F)$ bekannt ist (s. Kap. 6.5). Für niedrige Temperaturen $T \lesssim 25 \text{ K}$ steigt ΔH mit der Annäherung an T_C steil an. Diese kritische Verbreiterung ist auf die Verlangsamung der Spinfluktuationen zurückzuführen, wie sie durch die magnetischen Wechselwirkungen in der Nähe des Phasenübergangs entsteht. Unter Berücksichtigung eines temperaturunabhängigen Terms ΔH_0 lässt sich $\Delta H(T)$ durch folgende Gleichung zusammenfassen:

$$\Delta H(T) = \Delta H_0 + \Delta H_{Korringa}(T) + c \cdot \left(\frac{|T - T_C|}{T_C} \right)^{-\beta} \quad (6.4.2)$$

Der dritte Term beschreibt dabei die Verbreiterung an der Übergangstemperatur T_C mit dem kritischen Exponenten β und dem temperaturunabhängigen Vorfaktor c . Wie man in Abb. 6.4.3 (a) sieht, lassen sich die experimentellen Werte gut durch Gl. (6.4.2) anpassen. Die Bestimmung des kritischen Exponenten ist mit einer relativ großen Unsicherheit verbunden, da im entsprechenden Temperaturbereich nur wenige Messpunkte existieren und β stark von der Wahl von T_C abhängt. Mit $T_C = 12$ K erhält man für den kritischen Exponenten die Abschätzung $\beta \approx 0,9 \pm 0,3$ für $H \parallel c$ („easy axis“). Dieser Wert liegt zwischen den theoretisch erwarteten Werten für ein dreidimensionales Ising-System $\beta_{\text{Ising}}^{3D} = 0,6$ und ein dreidimensionales Heisenberg-System $\beta_{\text{Heisenberg}}^{3D} = 1$ [17]. Allerdings wird auch für ein zweidimensionales Ising-System mit $\beta_{\text{Ising}}^{2D} = 1,3$ kein viel größerer Wert vorhergesagt. Es wird der Vergleich zu Ising-Systemen gezogen, da sich, wie durch Benner u. Boucher [17] beschrieben, die Spins im kritischen Regime durch die Ausbildung der internen Felder isingartig verhalten können. Für $H \perp c$ wird ein steilerer Anstieg mit $\beta \approx 2,8 \pm 0,6$ beobachtet, da das externe Feld in diesem Fall senkrecht zur leichten Richtung orientiert ist. Für $x = 0,04$ und $x = 0,07$ werden ähnliche Werte für den kritischen Exponenten beobachtet.

In Abb. 6.4.3 (b) ist die Winkelabhängigkeit der Linienbreite für drei verschiedene Temperaturen dargestellt. Für $T = 20$ K zeigt sich ein charakteristisches Verhalten $\Delta H \propto (3 \cos^2 \theta - 1)^2$ mit einem Minimum beim sogenannten magischen Winkel $\theta = 55^\circ$. Diese Winkelabhängigkeit ist auf die anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückzuführen. Dieses Verhalten ist typisch für zweidimensionale Systeme und wird durch die Verlangsamung der Spindynamik im kritisch verbreiterten Bereich verstärkt [17]. Für höhere Temperaturen ist dieser Effekt nicht mehr so dominant. So ähnelt für $T = 40$ K die Winkelabhängigkeit eher $\Delta H \propto (\cos^2 \theta + 1)$, was durch die gestrichelte Linie verdeutlicht wird. Dieses Verhalten ist charakteristisch für dreidimensionale Systeme mit ausgeprägtem „exchange narrowing“ und wurde auch durch von Bardeleben u. a. [145] für $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ beobachtet.

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite für die Mn-Konzentrationen $x = 0,04$; $0,07$ und $0,09$ wird in Abb. 6.4.4 verglichen. Aus den linearen Anpassungen für $T \geq 25$ K werden die Anstiege $b = \mu_0 d\Delta H/dT$ bestimmt. Der kleinste Wert ergibt sich für $x = 0,09$ mit $b = 0,89 \pm 0,10$ mT/K. Für die anderen beiden Konzentrationen ergeben sich mit $b = 1,21 \pm 0,17$ mT/K für $x = 0,04$ und $b = 1,19 \pm 0,12$ mT/K für $x = 0,07$ fast identische Werte. Im Allgemeinen sind die bestimmten Werte für b für alle drei Proben sehr ähnlich, sie zeigen keine starke Abhängigkeit von der Mn-Konzentration x . Man kann daher davon ausgehen, dass sich das System in einem isothermen Regime befindet, in dem die mobilen Ladungsträger schnell relaxieren [15].

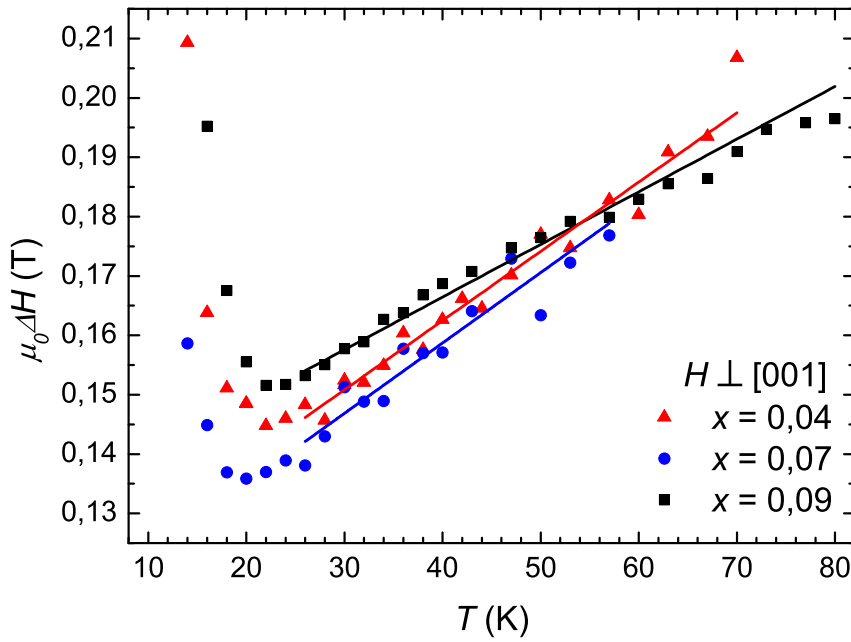


Abbildung 6.4.4: ESR an $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ΔH für drei verschiedene Mn-Konzentrationen x . Das externe Magnetfeld H ist senkrecht zur c -Achse orientiert. Die Linien repräsentieren die Fits des linearen Beitrags nach Gl. (6.4.1).

6.5 Diskussion

Im vorangegangenen Kapitel wurden die magnetischen und elektrischen Eigenschaften von $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ -Einkristallen untersucht, für die aus vorangegangenen Untersuchungen bekannt ist, dass die Mn^{2+} -Ionen die Bi-Positionen besetzen [61, 143]. Die Proben zeigen eine ferromagnetische Ordnung für $x \geq 0,04$ mit einer Übergangstemperatur von $T_C \approx 12$ K. Bei den mobilen Ladungsträgern handelt es sich um Löcher mit einer Ladungsträgerkonzentration im Bereich $10^{19} \text{ cm}^{-3} \lesssim p \lesssim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Die Transportmessungen zeigen außerdem Hinweise für die Existenz eines zweiten besetzten Valenzbandes.

In den ESR-Messungen wird das Signal von den Mn^{2+} -Ionen ($S = 5/2$, $L = 0$) im paramagnetischen Bereich ($T > T_C$) beobachtet, das eine ausgeprägte Winkel- und Temperaturabhängigkeit zeigt. Für $T \geq 25$ K zeigt die Linienbreite ΔH eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur. Dieses Korringa-Verhalten ist ein Beweis dafür, dass die magnetischen d -Orbitale der Mn-Ionen an die leitenden Bänder gekoppelt sind [75, 15]. Der Austausch zwischen den lokalisierten Mn-Momenten wird somit über die leitenden Löcher via RKKY-Wechselwirkung vermittelt. Somit bestätigen die ESR-Messungen die theoretischen Vorhersagen von Li u. a. [86] und Vergniory u. a. [142], in denen die fer-

romagnetische Ordnung durch die RKKY-Wechselwirkung erklärt wird. Der Anstieg der beobachteten Korringa-Relaxationsrate ist über Gleichung (6.4.1) mit der Zustandsdichte an der Fermi-Energie $D(E_F)$ und dem Austauschintegral zwischen den leitenden Löchern und den d -Orbitalen der Mn-Ionen J_{cd} verknüpft. Man erhält eine grobe Abschätzung für J_{cd} , wenn man $D(E_F)$ im Modell des dreidimensionalen Elektronengases aus der Ladungsträgerkonzentration p_{Hall} über $D(E_F) = 4\frac{m^*}{h^2}(3\pi^2 p_{Hall})^{1/3}$ berechnet. Dabei ist m^* die effektive Masse, die von Köhler [74] für das Valenzband mit $m^* = 0,35m_e$ bestimmt wurde (m_e : Elektronenmasse). Da für die Korringa-Relaxationsrate sehr ähnliche Werte beobachtet werden und die Abhängigkeit von p_{Hall} schwach ist, ergeben sich für alle Mn-Konzentrationen ähnliche Werte im Bereich $J_{cd} \approx 0,5 - 0,7 \text{ eV}$. Diese Werte liegen in einer typischen Größenordnung für magnetisch dotierte Halbleiter ($J_{cd} \lesssim 1 \text{ eV}$) [93]. Für V-dotiertes Sb_2Te_3 wird mit $J_{cd} = 5,3 \text{ eV}$ ein größerer Wert beobachtet [44]. Von Li u. a. [86] wird $J_{pd} = 1,4 \text{ eV}$ für den Austausch zwischen den d -Orbitalen der Mn-Ionen und den p -Orbitalen der Te-Ionen, die das Valenzband bilden, vorhergesagt. Es handelt sich bei den hier berechneten Werten nur um eine grobe Abschätzung, da ein stark vereinfachtes Modell verwendet wird. Einerseits wird das Modell des dreidimensionalen Elektronengases verwendet, das die Anisotropie der Fermi-Oberfläche nicht berücksichtigt [74]. Andererseits zeigen sich in den in Kapitel 6.3 gezeigten Transportmessungen Hinweise auf die Existenz eines zweiten besetzten Valenzbandes. In einem Zweibandmodell setzt sich die Korringa-Relaxationsrate bzw. das Produkt $(D(E_F)J_{cd})$ im Allgemeinen auch aus zwei Beiträgen zusammen [15]:

$$(D(E_F)J_{cd})^2 = (D_1(E_F)J_{cd,1})^2 + (D_2(E_F)J_{cd,2})^2 \quad (6.5.1)$$

Ohne weitere Informationen über die Bänder lässt sich keine Aussage über den magnetischen Austausch treffen, weshalb weiterführende theoretische Studien wünschenswert sind. Nichtsdestotrotz lässt sich mit dem vereinfachten Einbandmodell die Konsistenz der Daten überprüfen. Die magnetische Kopplung zwischen zwei Mn-Ionen J_{ij} über die RKKY-Wechselwirkung lässt sich wie folgt beschreiben:

$$J_{ij} = \frac{3m^*V_{EZ}^2}{4\pi h^2} \cdot J_{cd}^2 \left(\frac{\sin(2k_F r) - 2k_F r \cos(2k_F r)}{r^4} \right) \quad (6.5.2)$$

Dabei ist V_{EZ} das Volumen der Einheitszelle, k_F der Fermi-Wellenvektor und r der mittlere Abstand zweier Mn-Ionen, der aus der Mn-Konzentration ermittelt wurde. Dabei wird erneut das Modell eines dreidimensionalen Elektronengases mit isotropem Austausch angenommen. Mit der oben gezeigten Abschätzung für J_{cd} ergeben sich für das Austauschintegral zwischen zwei Mn-Ionen Werte im Bereich $|J_{ij}| \approx 2 - 3 \text{ meV}$ mit $J_{ij} < 0$ (ferro-

magnetisch). Diese Werte sind im Einklang mit den theoretischen Vorhersagen für Mn in Bi_2Te_3 von Vergniory u. a. [142] ($|J_{ij}| \lesssim 2 \text{ meV}$) und von Henk u. a. [57] ($|J_{ij}| \approx 2 - 3 \text{ meV}$). Aus J_{ij} kann mit $S = 5/2$ und der Anzahl der nächsten Nachbarn $z = 6$ (Te-Ionen) die Curie-Weiss-Temperatur θ_{CW} berechnet werden [93]:

$$\theta_{CW} = \frac{2S(S+1)}{3k_B} \cdot \frac{x}{5} \cdot z \cdot |J_{ij}| \quad (6.5.3)$$

Man erhält mit der Mn-Konzentration x aufsteigende Werte im Bereich $\theta_{CW} \approx 3 - 9 \text{ K}$, welche in überraschend guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten $\theta_{CW} \approx 9 - 11 \text{ K}$ sind (s. Abb. 6.2.1). Dies führt zu dem Verdacht, dass die Austauschkopplung nicht von zwei Bändern im gleichen Maße bestimmt wird, sondern dass ein Band dominiert. Es ist vorstellbar, dass ein Term in Gl. (6.5.1) wesentlich größer ist als der andere. Außerdem können sich auch die effektiven Massen m^* der Bänder unterscheiden, wodurch ein Band die RKKY-Wechselwirkung dominieren kann [124] (vgl. Gl. (6.5.2)).

Die Kopplung der Mn-Momente an die mobilen Löcher führt außerdem zu einer Anisotropie in H_{res} , die auch für $T \gtrsim 40 \text{ K}$ beobachtet wird (Abb. 6.4.2). Es entsteht ein zusätzlicher Betrag zur Kristallfeldaufspaltung durch die Anisotropie der Bandstruktur [15], die in diesem Fall wahrscheinlich durch die zweidimensionale Schichtstruktur von Bi_2Te_3 geprägt ist.

Für niedrigere Temperaturen zeigt sich der Einfluss des ferromagnetischen Übergangs bei $T_C \approx 12 \text{ K}$. In der Linienbreite wird für $T \lesssim 25 \text{ K}$ eine kritische Verbreiterung beobachtet (Abb. 6.4.3 (a)), die durch die magnetischen Wechselwirkungen und die damit verbundene Verlangsamung der Spinfluktuationen entsteht. Die Winkelabhängigkeit der Linienbreite folgt in diesem Regime $\Delta H \propto (3 \cos^2 \theta - 1)^2$ (Abb. 6.4.3 (b)), ein für zweidimensionale Systeme typisches Verhalten, das durch die kritische Verbreiterung verstärkt wird [17]. Im Resonanzfeld zeigt sich die Ausbildung von internen Magnetfeldern bereits für $T \lesssim 40 \text{ K}$, was zu einer Verschiebung von H_{res} führt. Auch diese ist anisotrop und zeigt eine bevorzugte Orientierung der internen Magnetfelder parallel zur c -Achse (Abb. 6.4.2). Die Tatsache, dass die Ausbildung dieser kurzreichweitigen Korrelationen bereits weit oberhalb der Ordnungstemperaturen T_C beobachtbar ist, spricht dafür, dass die Korrelationen einen zweidimensionalen Charakter haben. Die in den ESR-Messungen beobachteten anisotropen Eigenschaften sind ein klares Anzeichen für den zweidimensionalen Charakter des Systems.

7 Frustrierte Magnete

Das Kapitel 7 zu frustrierten magnetischen Systemen ist in zwei Hauptbereiche unterteilt. Im Unterkapitel 7.2 werden die Verbindung CoAl_2O_4 und ihre magnetischen Eigenschaften behandelt. Das Material wurde innerhalb einer Kooperation durch drei lokale Spinsensormethoden (NMR, μSR , ESR) untersucht. Das Hauptaugenmerk liegt in dieser Arbeit auf den ESR-Untersuchungen. Um ein möglichst umfangreiches Bild der komplizierten magnetischen Struktur zu erhalten, werden auch kurz Teile der NMR- und μSR -Ergebnisse diskutiert. Eine Zusammenfassung aller Resultate wurde in Referenz [64] publiziert. Im zweiten Bereich werden in Kapitel 7.3 die zwei Verbindungen $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ und $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ behandelt, welche beide zur Familie der sogenannten Swedenborgite gehören. Nach einem Überblick zur Mutterverbindung YBaCo_4O_7 werden ESR-Untersuchungen an $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ - und $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ -Einkristallen vorgestellt. Für $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ werden zusätzlich NMR-Ergebnisse gezeigt, die von Margarita Iakovleva bereitgestellt wurden. Die ESR-Messungen an $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ wurden gemeinsam mit Julian Zeisner durchgeführt und werden auch in seiner Masterarbeit [157] thematisiert.

7.1 Einleitung

Von magnetischer Frustration spricht man, wenn in einem System nicht gleichzeitig alle magnetischen Wechselwirkungen erfüllt sein können. Anders ausgedrückt existiert für das System kein Grundzustand, der alle Austauschtermine minimiert. Dabei unterscheidet man nach der Ursache in zwei Arten: 1. Magnetische Frustration durch konkurrierende Wechselwirkungen und 2. geometrische Frustration. Der erste Fall tritt auf, wenn die Austauschkopplung zwischen den Momenten übernächster Nachbarn antiferromagnetisch ist ($J_2 > 0$) und eine vergleichbare Größenordnung wie die zwischen benachbarten Atomen (J_1) hat. Er kann für beliebige Geometrien eintreten und ist im Allgemeinen nicht auf die Wechselwirkungen zwischen übernächsten Nachbarn beschränkt. Ein Vertreter dieser Gruppe ist die Verbindung CoAl_2O_4 , die in Kapitel 7.2 behandelt wird. Im zweiten Fall der geometrischen Frustration liegt dem System ein Kristallgitter zugrunde, das es unmöglich

macht, die antiferromagnetische Austauschkopplung zwischen den Momenten benachbarter Atome zu erfüllen. Das einfachste Beispiel sind Momente auf den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, die nie alle drei antiparallel zueinander ausgerichtet sein können. Die Realisierung einer solchen zweidimensionalen Struktur sind das Kagome-Gitter oder im Dreidimensionalen das Pyrochlogitter. Die in Kapitel 7.3 diskutierte Verbindung YBaCo_4O_7 und ihre Modifikationen besitzen solche Kagome-Strukturen und gehören zu den geometrisch frustrierten Systemen.

Magnetische Frustration führt zu einer Unterdrückung von langreichweitiger Ordnung. Für ein nicht frustriertes dreidimensionales System erwartet man eine Ordnungstemperatur T_N im Bereich der Curie-Weiss-Temperatur $|\theta_{CW}|$. Diese ist direkt proportional zum Austauschintegral J und somit ein Maß für die Stärke der Austauschkopplung ($\theta_{CW} \propto J$). Im frustrierten Fall ist T_N unterdrückt und es entsteht ein Temperaturbereich $T_N \leq T \leq |\theta_{CW}|$, in dem eine Vielzahl von entarteten Grundzuständen existiert, die alle nur kurzreichweitige Korrelationen besitzen und die magnetischen Wechselwirkungen nur teilweise erfüllen. Das System fluktuiert zwischen den entarteten, stark korrelierten Grundzuständen und wird daher als Spinflüssigkeit bezeichnet. Mit fallender Temperatur nehmen die Korrelationen zu, die Fluktuationen bleiben aber bestehen, solange es nicht zu einem Phasenübergang, z. B. in einen geordneten Zustand, kommt. Phänomenologisch kann man einen Frustrationsparameter $f = \frac{|\theta_{CW}|}{T_N}$ definieren, der die Stärke der Frustration beschreibt. Physikalisch interessant sind frustrierte Systeme, da in ihnen neuartige und exotische Phänomene wie magnetische Monopole oder Quantenspinflüssigkeiten mit einer endlichen Nullpunktentropie auftreten können [12].

Oft wird in magnetisch frustrierten Systemen auch ein Spinglasverhalten beobachtet. In Analogie zu einem echten Glas ist dieser Zustand von Unordnung geprägt. Im magnetischen Fall handelt es sich dabei um Unordnung in der Stärke oder dem Vorzeichen der magnetischen Wechselwirkungen, wie sie z. B. durch eine zufällige Anordnung der magnetischen Momente entstehen kann. Für tiefe Temperaturen nehmen die Momente unterhalb einer Übergangstemperatur T_f ein statisches Verhalten an, wobei ihre Ausrichtung durch ihre lokale Umgebung (bzw. deren Unordnung) vorgegeben wird und somit global betrachtet zufällig ist. Gern wird auch das Bild von kurzreichweitig gekoppelten Clustern von Spins verwendet, die mit fallender Temperatur wachsen, bis bei T_f das gesamte System aus zufällig orientierten Clustern besteht. Frustrierte Systeme besitzen im Spinflüssigkeitsregime starke Korrelationen, sodass schon eine relativ geringe Unordnung für den Übergang zu einem Spinglasverhalten ausreichen kann.

7.2 CoAl_2O_4

7.2.1 Kristallstruktur und magnetische Eigenschaften

Die Verbindung CoAl_2O_4 hat eine Spinellstruktur AB_2O_4 mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227), wie in Abb. 7.2.1 (links) dargestellt. Die A-Plätze sind durch Co^{2+} -Ionen besetzt und bilden allein betrachtet ein Diamantgitter, welches aus zwei in sich verschobenen fcc -Untergittern besteht (Abb. 7.2.1 rechts). Die magnetischen Co^{2+} -Ionen tragen einen Spin $S = 3/2$ und besitzen eine regelmäßige tetraedrische Koordination durch O^{2-} -Ionen. Die Ursache für die magnetische Frustration in CoAl_2O_4 sind konkurrierende Wechselwirkungen zwischen den Co^{2+} -Ionen. Dominant ist die Kopplung $J_1 > 0$ (antiferromagnetisch) zwischen den nächsten Nachbarn, die auf unterschiedlichen fcc -Untergittern sitzen. Zur magnetischen Frustration führt die ebenfalls antiferromagnetische Kopplung $J_2 > 0$ zwischen übernächsten Nachbarn, d. h. innerhalb desselben fcc -Untergitters. Die B-Plätze der Spinellstruktur sind mit nicht magnetischen Al^{3+} -Ionen besetzt und besitzen eine oktaedrische Koordination. Das Pyrochlorgitter der B-Plätze führt in anderen Spinellen, wie z. B. ZnCr_2O_4 [85] oder CdCr_2O_4 [132], zu einer starken geometrischen Frustration. In diesem Fall bilden die magnetischen Ionen (Cr^{3+}) auf den B-Plätzen Tetraeder mit gemeinsamen Ecken, eine hochfrustrierte Geometrie.

Für den vorliegenden Fall eines frustrierten Antiferromagneten mit Diamantgitter wurde ein theoretisches Modell von Bergman u. a. [20] vorgeschlagen. Es ist anwendbar auf CoAl_2O_4 und eine Reihe von anderen Spinellen und soll im Folgenden vorgestellt werden. Der Ausgangspunkt ist ein Hamilton-Operator, der den Austausch zwischen nächsten Nachbarn J_1 (erste Summe) und übernächsten Nachbarn $J_2 > 0$ (zweite Summe) enthält:

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j + J_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (7.2.1)$$

Der Einfachheit halber wird von $J_1 > 0$ ausgegangen, die Ergebnisse lassen sich aber auch auf $J_1 < 0$ übertragen. Mithilfe dieses Hamiltonian lässt sich der magnetische Grundzustand für $T = 0\text{ K}$ in Abhängigkeit von J_2/J_1 exakt vorhersagen (siehe Abszisse in Abb. 7.2.2). Im Grenzfall schwacher Frustration $0 \leq J_2/J_1 \leq 1/8$ ergibt sich ein neélartiger Grundzustand, bei dem benachbarte Spins antiparallel ausgerichtet sind. Für größere Frustration $J_2/J_1 \geq 1/8$ schließen sich Phasen mit Spinspiralen als Grundzustände an. Die Zustände sind bezüglich der Richtung der Spiralen entartet, welche durch den Wellenvektor \vec{q} beschrieben wird. Eine besonders hohe Entartung ergibt sich für den Bereich $1/8 \leq J_2/J_1 \leq 1/4$, da die Zustände hier in nahezu alle Raumrichtungen die gleiche Energie besitzen. Es konnte gezeigt werden, dass für endliche Temperaturen ($T \ll |\theta_{CW}|$) die

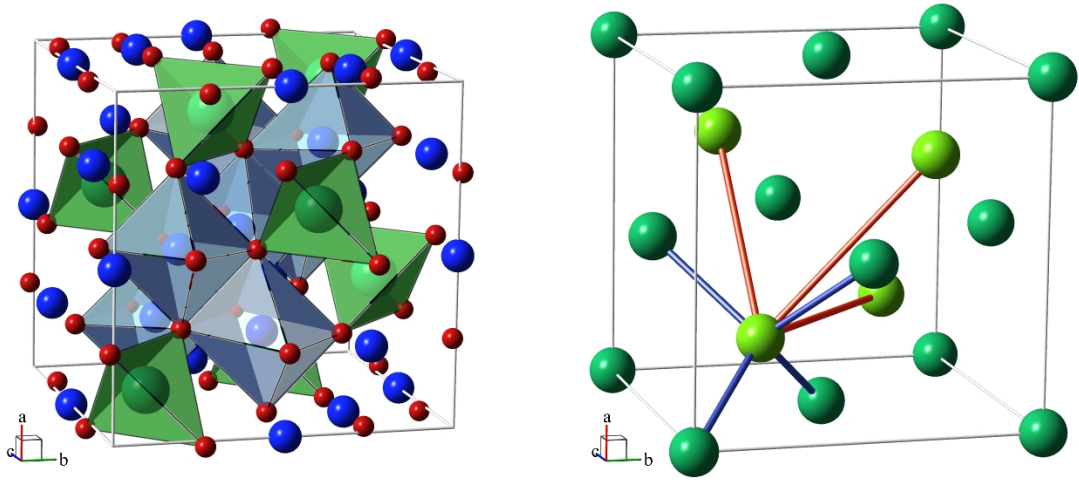


Abbildung 7.2.1: Kristallstruktur CoAl_2O_4 mit Co^{2+} - (grün), Al^{3+} - (blau) und O^{2-} -Ionen (rot). Links: Einheitszelle mit Koordinationspolyedern für Co-Ionen (Tetraeder) und Al-Ionen (Oktaeder). Rechts: Diamantgitter der Co-Ionen bestehend aus zwei fcc -Untergittern in Hell- und Dunkelgrün. Verbindung zu nächsten Nachbarn in Blau, zu übernächsten Nachbarn in Orange.

Entropie zur Stabilisierung einer langreichweitigen Ordnung führt. Obwohl die Energie für verschiedene \vec{q} gleich ist, kann sich die Entropie S und somit die freie Energie $F = E - TS$ unterscheiden. Generell bevorzugt die Entropie Grundzustände mit einem \vec{q} , zu denen es eine Vielzahl von tief liegenden angeregten Zuständen gibt. Aus der Betrachtung der freien Energie, in Abhängigkeit von J_2/J_1 , ergeben sich folglich bevorzugte Wellenvektoren wie die $[111]$ -Achse für $1/8 \leq J_2/J_1 \leq 1/4$. Neben dem Verhalten bei tiefen Temperaturen konnte durch numerische Monte-Carlo-Simulationen mit $N = 8 \cdot L^3$ Spins (Kantenlänge $L = 4; 6; 8$) auch die Ordnungstemperatur (hier T_C) vorhergesagt werden. In dem hieraus erstellten Phasendiagramm in Abb. 7.2.2 ist klar zu erkennen, wie die Ordnungstemperatur durch stärkere Frustration ($J_2/J_1 \geq 1/8$) unterdrückt wird. Durch die niedrige Ordnungstemperatur ergibt sich ein breites Spinflüssigkeitsregime $T_C \lesssim T \lesssim |\theta_{CW}|$. Hier fluktuiert das System zwischen vielen tief liegenden Zuständen, vermeidet aber langreichweitige Ordnung. Zum Übergang in eine geordnete Phase kommt es erst durch die Aufspaltung der massiv entarteten Grundzustände. Der hier beschriebene Ordnungsmechanismus von Bergman u. a. [20] ist von der Entropie getrieben, bevorzugt Zustände maximaler Entropie und ist daher auch als Mechanismus der „Ordnung durch Unordnung“ bekannt. Aus den quantenmechanischen Betrachtungen von Bernier u. a. [21] ergibt sich ein sehr ähnliches Phasendiagramm in Abhängigkeit von J_2/J_1 . Neben der Betrachtung von Quantenfluktua-

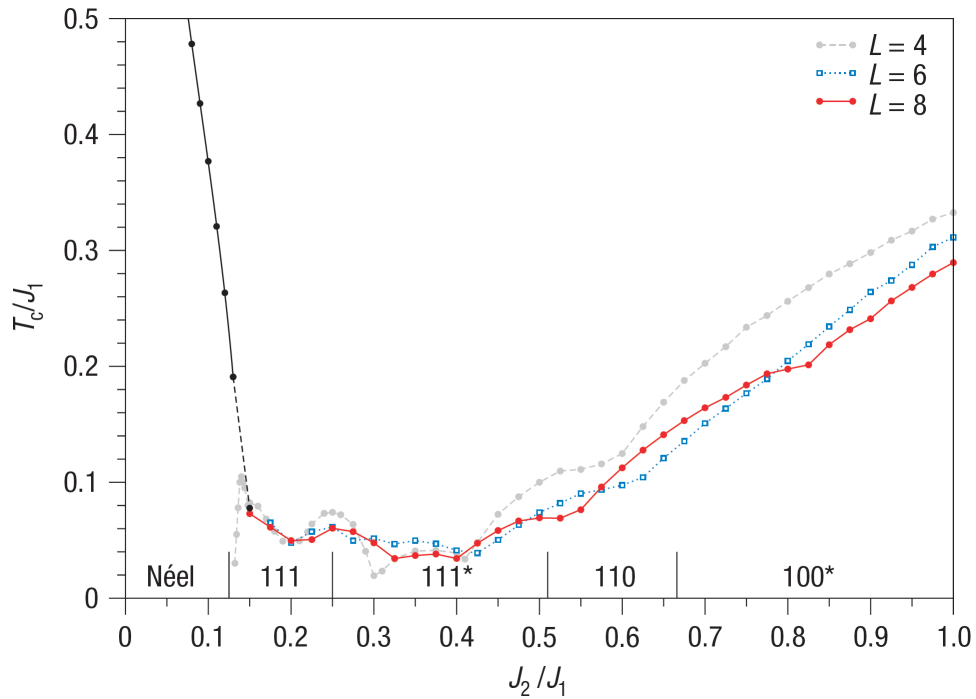


Abbildung 7.2.2: Theoretisches Phasendiagramm für CoAl_2O_4 nach Bergman u. a. [20]. Die Ordnungstemperatur T_C in Einheiten von J_1 in Abhängigkeit vom Verhältnis J_2/J_1 , den Austauschintegralen zu den nächsten (J_1) und übernächsten (J_2) Nachbarn. T_C wurde oberhalb des kritischen Punktes ($J_2/J_1 = 1/8$) numerisch für unterschiedlich große Systeme mit der Kantenlänge L berechnet. Auf der Abszisse ist zusätzlich die bevorzugte magnetische Ordnungen gekennzeichnet (siehe Text).

tionen anstatt thermischer Fluktuationen wie bei Bergman u. a. [20] liegen die Unterschiede in den Details der Spiralenstruktur für $J_2/J_1 > 1/4$. Für den Übergang von der Néel- zur Spinspiralen-Ordnung ergibt sich dasselbe kritische Verhältnis $J_2/J_1 = 1/8$.

In einem weiteren, von Savary u. a. [118] für ein Diamantgitter vorgeschlagenen Modell wird die Aufhebung der Entartung des Grundzustandes durch zufällig verteilte nicht magnetische Störstellen, wie z.B. Fremdatome, verursacht. Es konnte für geringe Dichten an Defekten gezeigt werden, dass der im Englischen als „order by quenched disorder“ bezeichnete Mechanismus zur Stabilisierung von geordneten Zuständen führen kann. Die vorgestellte Theorie lässt sich nicht strikt auf CoAl_2O_4 anwenden, da sie von $J_2/J_1 > 1/8$ ausgeht, es können aber Vergleiche gezogen werden. Es wird erwartet, dass der Effekt schwächer ist und die sich ergebende Ordnungstemperatur somit niedriger liegt als bei dem von Bergman u. a. [20] vorgeschlagenen entropiegetriebenen Mechanismus. Die Aufhebung der Entartung in frustrierten Systemen kann auch auf andere Weise, z.B. durch

weitere Wechselwirkungen [20], die Kopplung zwischen den Spins und Gitterverzerrungen [150] oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen [24], verursacht werden. Der je nach System dominante Effekt hat die größte Ordnungstemperatur, und man würde einen mehrstufigen Ordnungsprozess erwarten.

Der in dieser Arbeit untersuchte CoAl_2O_4 -Einkristall wurde von Andrey Maljuk gezüchtet. Die Herstellung erfolgte in einem mehrstufigen Prozess [90], wobei im letzten Schritt das sogenannte Zonenschmelzverfahren angewendet wurde. Dabei wird der zuvor präparierte Ingot punktuell aufgeschmolzen und die flüssige Zone sehr langsam durch den gesamten Stab gefahren. Das Resultat ist ein Einkristall sehr hoher Qualität ohne Einschlüsse oder Korngrenzen, wie es in der Strukturanalyse mit Neutronenstreuung und Röntgenbeugung am Synchrotron gezeigt werden konnte. Die Probe besitzt eine niedrige Inversion der Kristallplätze zwischen Al und Co von $x = 8\%$ [90]. x ist dabei der Anteil der auf den A-Plätzen ersetzten Co-Ionen: $[\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x][\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$.

Die magnetischen Eigenschaften der CoAl_2O_4 -Probe wurden bereits durch Neutronenstreuung und zusätzliche Messungen der Magnetisierung charakterisiert [155, 156]. Mit elastischer Neutronenstreuung beobachtet man das Auftreten von magnetischen Bragg-Reflexen unterhalb eines Phasenübergangs bei $T^* = 8\text{ K}$, die eine wesentlich größere Breite als die Kristallgitterreflexe besitzen. Außerdem sind in den Beugungsbildern diffuse Streifen sichtbar, die die dominanten breiten Reflexe verbinden. Beide Beobachtungen lassen sich nicht mit dem Bild eines rein konventionellen kollinearen Antiferromagneten (Neél-Ordnung) erklären. Eine qualitativ gute Übereinstimmung gelingt durch das Einbeziehen tief liegender angeregter Zustände, die eine Spinflüssigkeit mit Spiralenstruktur repräsentieren und thermisch besetzt sind. Die bestimmte Korrelationslänge ξ liegt für die tiefste Temperatur bei vier Gitterkonstanten $\xi \approx 4a$ ($a = 8,1\text{ Å}$) und fällt nahe der Ordnungstemperatur T^* schnell auf den Abstand nächster Nachbarn $\delta_{NN} = 3,5\text{ Å}$ ab. Bis zur tiefsten gemessenen Temperatur $T = 1,5\text{ K}$ konnte kein Übergang zu einer langreichweitigen Ordnung beobachtet werden. Des Weiteren wurden mithilfe von inelastischer Neutronenstreuung die Werte für die Austauschintegrale zu den nächsten Nachbarn $J_1 = 0,92\text{ meV}$ und den übernächsten Nachbarn $J_2 = 0,101\text{ meV}$ ermittelt. Es ergibt sich ein Verhältnis $J_2/J_1 = 0,11$. Der Vergleich mit dem theoretischen Phasendiagramm in Abb. 7.2.2 zeigt, dass die Probe nahe dem kritischen Punkt ($J_2/J_1 = 1/8$) zwischen Neél- und Spinspiralen-Phase liegt.

Wie für den paramagnetischen Zustand zu erwarten, zeigt die Suszeptibilität für hohe Temperaturen ein Curie-Weiss-Verhalten $\chi = C/(T - \theta_{CW})$ mit $\theta_{CW} = -85\text{ K}$ [156]. Aus der Curie-Konstanten C ergibt sich ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 4,6\mu_B$ pro Co-Ion. Für tiefere Temperaturen zeigt $\chi(T)$ ein breites Maximum bei $T \approx 11\text{ K}$, ein Anzeichen für das Einsetzen der kurzreichweitigen antiferromagnetischen Korrelationen.

Unterhalb von $T^* \approx 8 \text{ K}$ wird eine geringe Aufspaltung zwischen den Suszeptibilitätskurven mit und ohne externes Feld beobachtet. Es handelt sich dabei um den Übergang zu einer magnetisch geordneten Phase, was im Einklang mit dem Auftreten der magnetischen Bragg-Reflexe unterhalb von T^* ist. Es ergibt sich ein hoher Wert für den Frustrationsparameter $f \gtrsim 10$. Die Magnetisierungsmessungen $M(T)$ stimmen sehr gut mit denen an polykristallinen Proben [54] überein, wodurch sich das System dem Spinflüssigkeitsbereich zuordnen lässt (siehe unten). In der Messung der ac-Suszeptibilität wurde keine Frequenzabhängigkeit festgestellt, das System wird somit nicht durch ein Spinglasverhalten dominiert. Das zeigen auch thermodynamische Messungen, bei denen der magnetische Anteil der Wärmekapazität C_{mag} unterhalb von T^* einem Potenzgesetz $C_{mag} \propto T^\alpha$ mit $\alpha = 2,1$ folgt [156]. Dieser Wert kann nach dem Modell von Bergman u. a. [20] einer Spinspiralenstruktur zugeordnet werden, für die $\alpha = 7/3$ vorhergesagt wurde. Für einen konventionellen kollinearen Antiferromagneten würde man $\alpha = 3$ und für ein Spinglas $\alpha = 1$ erwarten [156].

Wie gezeigt wurde, befindet sich die Verbindung CoAl_2O_4 sehr nah am kritischen Punkt zwischen Néel- und Spinspiralen-Struktur im theoretischen Phasendiagramm, wodurch bereits kleine Störungen die magnetischen Eigenschaften beeinflussen können. So hat sich in einer Reihe von experimentellen Arbeiten gezeigt, dass die Qualität der Probe besonders relevant ist. Bei der in dieser Arbeit untersuchten Probe handelt es sich um den ersten gezüchteten Einkristall [90], zuvor waren nur polykristalline Proben verfügbar. Außerdem ist die für Spinelle typische Inversion zwischen Co- und Al-Plätzen zu beachten. Um diesen Einfluss zu verdeutlichen, sollen im Folgenden die bisherigen experimentellen Arbeiten zu den magnetischen Eigenschaften von CoAl_2O_4 kurz zusammengefasst werden.

Eine erste von Tristan u. a. [128, 78, 72, 77] hergestellte Probenserie MAl_2O_4 widmet sich dem Einfluss des gewählten Metallions $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ und Zn auf den A-Plätzen. CoAl_2O_4 weist mit $f \approx 22$ ($\theta_{CW} = -104 \text{ K}$) die größte Frustration auf und zeigt einen magnetischen Phasenübergang zu einem Spinglaszustand bei $T^* \approx 5 \text{ K}$. Es handelt sich um eine polykristalline Probe mit $x \approx 8 \%$, die Anzeichen für einen geringen Anteil einer Fremdphase Co_3O_4 zeigt. Mit Neutronenstreuung konnten auch unterhalb von T^* keine magnetischen Bragg-Peaks und somit keine langreichweitige magnetische Ordnung gefunden werden [78, 77]. Es wird argumentiert, dass der dominante Effekt das Spinglasverhalten ist, sich andererseits aber nicht alle Beobachtungen damit erklären lassen, wie z. B. die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Wärmekapazität $C_m \propto T^2$ bei tiefen Temperaturen. In einer zweiten Probenserie $(\text{Co}(\text{Al}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_4)$ befassen sich Tristan u. a. [129, 154] mit dem Übergang von CoAl_2O_4 zu Co_3O_4 . Es handelt sich wieder um polykristalline Proben, die interessanterweise keine systematische Änderung der Curie-Weiss-Temperatur $\theta_{CW} \approx -110 \text{ K}$ mit y

aufweisen. Für $y \geq 0,9$ zeigt sich ein neélartiges Verhalten mit geringer Frustration und $C_m \propto T^3$ unterhalb von T_N . Für Zusammensetzungen nahe CoAl_2O_4 ($y \leq 0,2$) wird wieder ein Spinglasverhalten mit $T^* \approx 5 \text{ K}$ und $f \approx 25$ beobachtet. Für den magnetischen Anteil der Wärmekapazität ergibt sich für tiefe Temperaturen erneut $C_m \propto T^2$. Auch hier liegt die Ursache mit $x = 10 - 17\%$ ($y = 0$) in der relativ großen Unordnung. Allerdings lassen sich für diese Probenserie diffuse magnetische Bragg-Peaks beobachten, die auf eine kurzreichweitige Ordnung unterhalb von T^* hindeuten [154]. Insbesondere für den Übergangsbereich $0,3 \leq y \leq 0,75$ kann dies in Kombination mit dem Verhalten von $C_m \propto T^{2,5}$ als Übergang zu einer Spinflüssigkeit interpretiert werden.

Ein anderes Bild ergibt sich für die Probenserie (CoM_2O_4) von Suzuki u. a. [126, 52]. Hier wurden die B-Plätze mit verschiedenen Metallionen ($M = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Al}$) besetzt, CoAl_2O_4 zeigt erneut die größte Frustration. Die CoAl_2O_4 -Probe ist ebenfalls polykristallin, weist aber eine wesentlich geringere Platzinversion $x = 4\%$ auf. Die magnetische Phasenübergangstemperatur liegt mit $T^* = 9 \text{ K}$ höher, es ergibt sich ein geringerer Frustrationsparameter $f \approx 10$ ($\theta_{CW} = -96 \text{ K}$ [52]). Die magnetische Wärmekapazität zeigt unterhalb von T^* ein Verhalten $C_m \propto T^{2,5}$, und in ESR-Messungen beobachtet man ein breites Signal mit $g = 2,26$. Die Autoren interpretieren das System als gut ausgebildete kurzreichweitige oder auch langreichweitige Ordnung.

Eine einkristalline Probe CoAl_2O_4 mit sehr geringer Platzinversion $x = 2 \pm 4\%$ wurde von MacDougall u. a. [89] untersucht. Es zeigt sich eine neélartige Ordnung unterhalb der Phasenübergangstemperatur bei $T^* = 6,5 \text{ K}$. Die mit Neutronen beobachtete diffuse Streuung wird durch die Ausbildung von Domänen und den damit verbundenen Domänenwänden erklärt, ein für frustrierte Systeme relativ neues Konzept. Es wird argumentiert, dass ein Zustand mit vielen relativ kleinen Domänen besonders für frustrierte Systeme bevorzugt wird. In der Nähe der Ordnungstemperatur ist die thermische Energie, die zum Verschieben von Domänenwänden und somit zur Bildung großer Domänen nötig ist, klein im Vergleich zu den magnetischen Wechselwirkungen, da diese durch die Frustration unterdrückt werden. Durch inelastische Neutronenstreuung konnten $J_1 = 0,434 \text{ meV}$, $J_1 = 0,045 \text{ meV}$ und daraus $J_2/J_1 = 0,104 \pm 0,010$ bestimmt werden. Auch hier ist das System knapp unterhalb der theoretischen Phasengrenze aufseiten der Neél-Ordnung lokalisiert.

Die bis dahin eher widersprüchlichen Ergebnisse konnten durch eine Probenserie von Hanashima u. a. [54] in Einklang gebracht werden. Dabei handelt es sich um polykristalline Proben mit verschiedener Platzinversion $4,7\% \leq x \leq 15,3\%$. Bei hohen Temperaturen ergibt sich für alle Proben ein ähnliches Verhalten mit $\theta_{CW} \approx -94 \text{ K}$ und $\mu_{eff} \approx 4,37\mu_B$ unabhängig von x . Für tiefe Temperaturen zeigen die Proben mit $x \leq 6,4\%$ ein Spinflüssigkeitsverhalten mit höheren Ordnungstemperaturen $T^* = 7,5 - 9,6 \text{ K}$ und breiten

Maxima in der Suszeptibilität knapp oberhalb, ähnlich zu Suzuki u. a. [126, 52]. Bei großer Unordnung mit $x \geq 10,1\%$ wird der Übergang zu einem Spinglaszustand bei $T^* \approx 4,5\text{ K}$ beobachtet, vergleichbar mit den Systemen von Tristan u. a. [128, 78, 72, 77, 129, 154]. Für den Übergangsbereich $6,4\% < x < 10,1\%$ konnte keine eindeutige Aussage getroffen werden.

Die bisher letzte untersuchte Probe von Roy u. a. [116] lässt sich auch dem Regime geringer Platzinversion zuordnen. Es handelt sich um eine polykristalline Probe mit $x = 5,7\%$, welche allerdings auch eine geringe Verunreinigung mit Al_2O_3 besitzt. Es wird eine neélartige Ordnung wie bei MacDougall u. a. [89] mit $T^* = 9,8\text{ K}$ und breitem Maximum in der Suszeptibilität (vergleichbar zu Suzuki u. a. [126]) bei 15 K beobachtet.

Betrachtet man die bisherigen Arbeiten, so befindet sich die in dieser Arbeit untersuchte Probe zwischen dem Regime mit geringer Platzinversion ($x \lesssim 6,4\%$) mit neélartiger Ordnung und teilweise beobachtetem Spinflüssigkeitsverhalten und dem Limes großer Unordnung ($x \gtrsim 10\%$) mit Spinglasverhalten. Daher ist es naheliegend, das Regime als moderate Unordnung zu bezeichnen.

7.2.2 Elektronenspinresonanz

Es wurden ESR-Messungen im Hochfrequenzbereich ($\nu = 80 - 400\text{ GHz}$) mit dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Aufbau durchgeführt. In ESR-Untersuchungen von Tristan u. a. [129] hatte sich herausgestellt, dass die Resonanzlinien in $\text{Co}(\text{Al}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_4$ für $y < 0,4$ zu breit sind, um mit dem in einem X-Band-Spektrometer zugängigen Feld- und Frequenzbereich ($\nu \approx 10\text{ GHz}$) beobachtet werden zu können. Dies war eine zusätzliche Motivation für die hier präsentierten HF-ESR-Untersuchungen. Es wurden zwei verschiedene Orientierungen des externen Magnetfeldes H benutzt, jeweils parallel zur $[101]$ - und $[001]$ -Richtung. Es konnte allerdings keine Anisotropie beobachtet werden, weshalb im Folgenden hauptsächlich die Resultate für die $[101]$ -Orientierung betrachtet werden.

In Abb. 7.2.3 ist eine Serie von ESR-Spektren mit variierter Temperatur bei fester Frequenz $\nu = 166\text{ GHz}$ abgebildet. In allen Spektren wurde eine einzelne breite bis sehr breite Resonanzlinie beobachtet, unabhängig von der gewählten Orientierung oder Frequenz. Die Kurven konnten durch eine Lorentz-Funktion gefittet werden, wobei auch ein Term für die Dispersion und ein linearer Hintergrund berücksichtigt wurden, wie in Kapitel 2.6.3 beschrieben. Aus den Fits erhält man die Position der Resonanzlinie H_{res} und die Linienbreite ΔH . Für hohe Temperaturen ($T = 270\text{ K}$) befindet sich das System im paramagnetischen Zustand, wie man am linearen Verhalten von $\nu(H_{res}) = \frac{\mu_B}{h} g \mu_0 H_{res}$ in Abb. 7.2.4 sehen

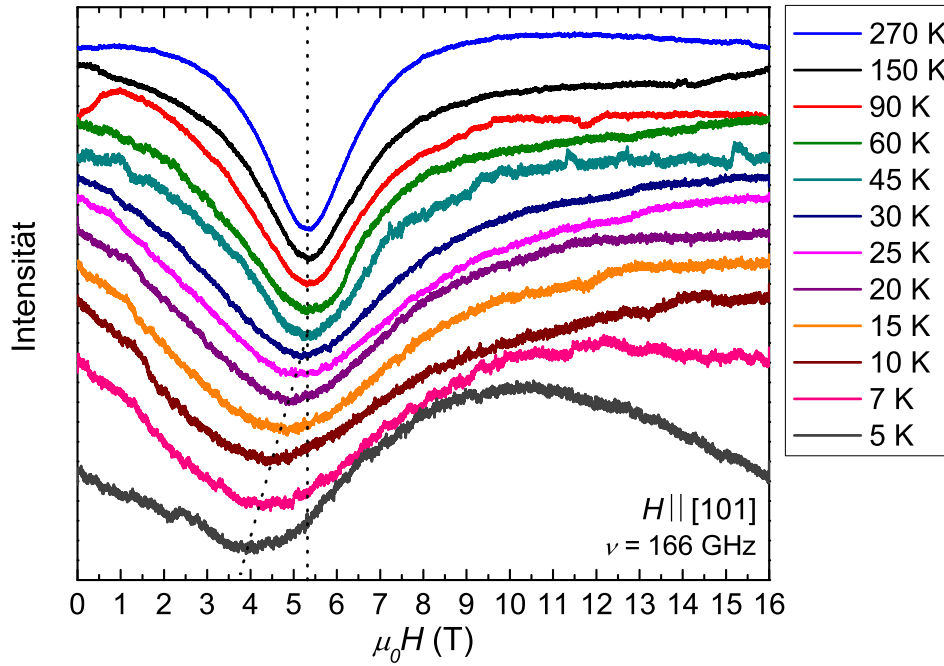


Abbildung 7.2.3: HF-ESR an CoAl_2O_4 : Temperaturabhängige Serie von Spektren, gemessen für $H \parallel [101]$ -Achsen bei einer Frequenz von $\nu = 166$ GHz.

kann. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen 10% der Linienbreite, die aus dem Lorentz-Fit ermittelt wurde. Aus dem Anstieg der Frequenzabhängigkeit $\nu(H_{res})$ kann der g -Faktor bestimmt werden. Auch hier wurde innerhalb der Messgenauigkeit keine Anisotropie zwischen der $[101]$ -Orientierung mit $g = 2,248 \pm 0,018$ und der $[001]$ -Orientierung mit $g = 2,227 \pm 0,034$ gefunden. Der Fit über alle Messwerte (unabhängig von der Orientierung) ergibt den Wert $g = 2,237 \pm 0,019$. Die Fehler der g -Faktoren ergeben sich aus den linearen Fits. Der Wert $g \approx 2,24$ ist ein Lehrbuchbeispiele für Co^{2+} -Ionen in einer tetraedrischen Koordination [5]. Co^{2+} hat in diesem Fall einen Spin $S = 3/2$ und besitzt im Grundzustand keinen Bahndrehimpuls ($L \approx 0$). Daher ist ein isotroper g -Faktor zu erwarten. Die Abweichungen zu einem reinen Spinwert von $g = 2$ ergeben sich durch Spin-Bahn-Kopplungseffekte höherer Ordnung [5].

Wie bereits in Abb. 7.2.3 zu sehen ist, verbreitert sich die Resonanzlinie für tiefe Temperaturen. Die Abhängigkeit $\Delta H(T)$ ist in Abb. 7.2.5 dargestellt und zeigt einen annähernd konstanten Wert $\mu_0 \Delta H \approx 3$ T für hohe Temperaturen. Die Verbreiterung setzt für $T \lesssim 100$ K ein, was in etwa dem Betrag der Curie-Weiss-Temperatur $|\theta_{CW}| = 85$ K entspricht. Für die tiefste gemessene Temperatur $T = 5$ K erreicht die Linienbreite sehr hohe Werte um $\mu_0 \Delta H \approx 12$ T. In dem entsprechenden Spektrum erkennt man eine Krümmung der Signallinie für hohe Felder, die wahrscheinlich ein Artefakt der Messung ist und nicht

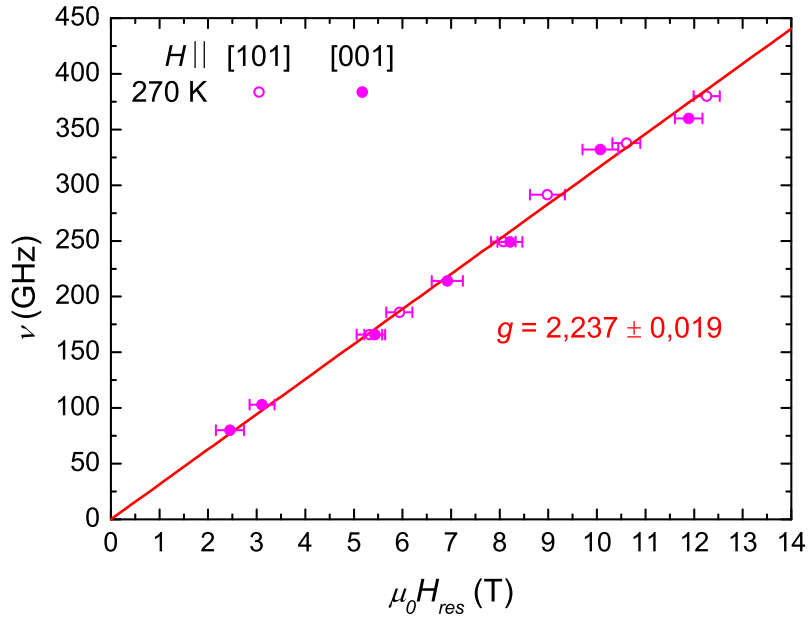


Abbildung 7.2.4: HF-ESR an CoAl_2O_4 : Resonanzfeld-Frequenz-Abhängigkeit $\nu(H_{res})$ bei $T = 270$ K. Es wurden Messungen entlang der [101]- und [001]-Orientierungen durchgeführt, die durch offene bzw. gefüllte Symbole dargestellt sind. Die Linie repräsentiert den linearen Fit aller Punkte, aus dessen Anstieg g bestimmt wurde.

mit der Probe zusammenhängt. Ein solcher instrumenteller Effekt kann auftreten, wenn die Linienbreite größer wird als das Resonanzfeld und somit der Fall der guten Resonanzbedingung $\Delta H < H_{res}$ nicht mehr erfüllt ist [18]. Außerdem ist die lineare Hintergrundkorrektur nicht möglich, da sich die Linienbreite dem maximalen Feld $\mu_0 H_{max} = 16$ T annähert. Messungen bei $\nu = 332$ GHz bestätigen dieses Bild, wobei dann die Spektren für hohe Felder nicht komplett aufgenommen werden konnten. $\Delta H(T)$ und $H_{res}(T)$ zeigen dasselbe Verhalten wie bei $\nu = 166$ GHz. Um diese Probleme zu vermeiden, wären ESR-Messungen bei extrem hohen Magnetfeldern ($\mu_0 H_{max} > 30$ T) und entsprechend hohen Frequenzen wünschenswert.

Neben der Verbreiterung beobachtet man in Abb. 7.2.3 eine deutliche Verschiebung der Resonanzlinie für tiefe Temperaturen. Wie in Abb. 7.2.6 zu sehen, sinkt $H_{res}(T)$ unterhalb von $T \approx 30$ K. Die Veränderung von H_{res} ist nicht auf eine Änderung des g-Faktors, sondern auf die Ausbildung von internen Feldern zurückzuführen. Die Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfeldern kann für alle Frequenzen ν beobachtet werden, wie man in Abb. 7.2.7 durch den Vergleich zwischen 5 K und 270 K (rote Linie) erkennt. Für $T = 5$ K erinnert $\nu(H_{res})$ an das Verhalten eines kollinearen Antiferromagneten mit zwei Untergittern, bei dem das externe Magnetfeld entlang der magnetisch harten Richtung angelegt

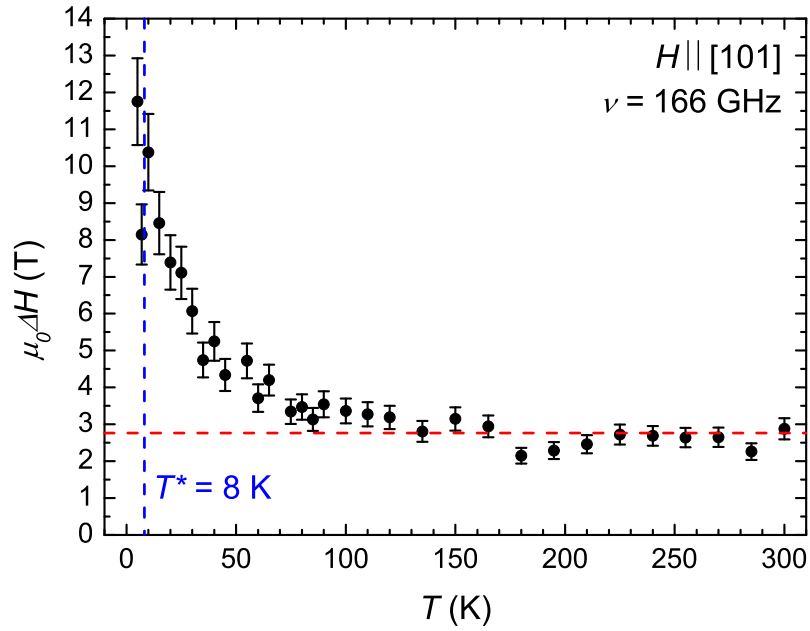


Abbildung 7.2.5: HF-ESR an CoAl_2O_4 : Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ΔH für $\nu = 166$ GHz in der $[101]$ -Orientierung. Durch die vertikale gestrichelte Linie ist die Übergangstemperatur T^* und durch die horizontale gestrichelte Linie der Mittelwert für $T \geq 100$ K gekennzeichnet.

wurde. In diesem Fall existiert eine Anregungslücke Δ für $H = 0$, und $\nu(H_{res})$ kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [131]:

$$h\nu = \sqrt{\Delta^2 + (g\mu_B\mu_0 H_{res})^2} \quad (7.2.2)$$

Diese einfache Relation kann man für den Fit der Messwerte bei $T = 5$ K verwenden, um eine Abschätzung der antiferromagnetischen Anregungslücke Δ zu erhalten. Dabei wurden wieder die Werte von beiden Orientierungen einbezogen und mit $g = 2,237$ der Wert verwendet, der für $T = 270$ K bestimmt wurde. Aus dem Fit (blaue Linie in Abb. 7.2.7) erhält man $\Delta/h = 114 \pm 10$ GHz, was einer Energie von $\Delta = 0,47 \pm 0,04$ meV entspricht. Für $T = 20$ K sieht man in Abb. 7.2.6 bereits eine Verschiebung in der Temperaturabhängigkeit $H_{res}(T)$, und auch in der Frequenzabhängigkeit $\nu(H_{res})$ ist eine Abweichung von einem linearen Verhalten zu erkennen (grüne unterbrochene Linie in Abb. 7.2.7). Somit lässt sich festhalten, dass mit ESR die Anregungslücke auch für $T \gg T^*$ sichtbar ist.

Mithilfe einer groben Betrachtung der Linienbreite für den paramagnetischen Bereich lässt sich die Konsistenz der gemessenen Daten überprüfen. Im vorliegenden Fall eines über Austausch gekoppelten Systems von Elektronenspins kann die Linienbreite ΔH für

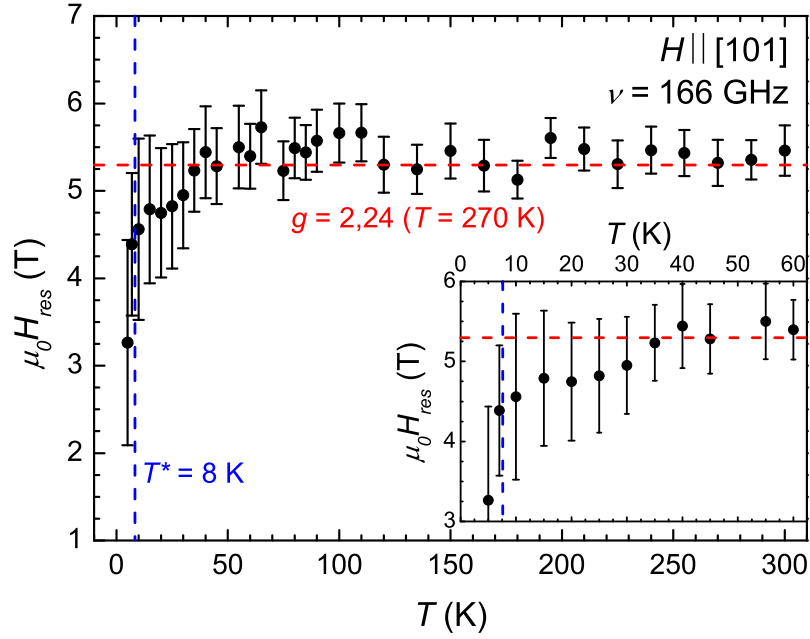


Abbildung 7.2.6: HF-ESR an CoAl₂O₄: Temperaturabhängigkeit des Resonanzfeldes H_{res} für $\nu = 166$ GHz in der [101]-Orientierung. Durch die vertikale gestrichelte Linie ist die Übergangstemperatur T^* gekennzeichnet. Die horizontale gestrichelte Linie liegt bei einem Resonanzfeld, das dem für hohe Temperaturen bestimmten g-Faktor entspricht. Im Inset ist der Bereich tiefer Temperaturen vergrößert dargestellt.

hohe Temperaturen ($T \gg J$) näherungsweise aus dem Verhältnis des zweiten Moments der Absorptionslinie M_2 und des isotropen Austauschs J bestimmt werden [141, 8, 5]:

$$g\mu_B\mu_0\Delta H \approx \frac{h^2 M_2}{J} \quad (7.2.3)$$

Die Gleichung gilt nur für $J \gg h\sqrt{M_2}$ und beschreibt den Effekt des „exchange narrowing“, der verglichen zu einer rein dipolaren Wechselwirkung ($\Delta H \propto \sqrt{M_2}$) in einer schmalen Linie resultiert. $\langle \Delta\nu^2 \rangle$ wird in unserem Fall durch den anisotropen Beitrag J_{ani} zum Heisenbergschen Superaustausch dominiert, wie er durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufen wird. Das zweite Moment wird dann durch

$$M_2 = \frac{1}{3}S(S+1) \sum_{j>i} \left(\frac{3}{2}J_{ani} \right)_{ij}^2 \equiv \frac{1}{h^2} D_{ex}^2 \quad (7.2.4)$$

beschrieben, wobei über alle Paare von Ionen i und j summiert wird (oder eingeschränkt nur über die nächsten Nachbarn). Für Gleichung (7.2.3) muss $D_{ex} < J$ gelten. Außerdem

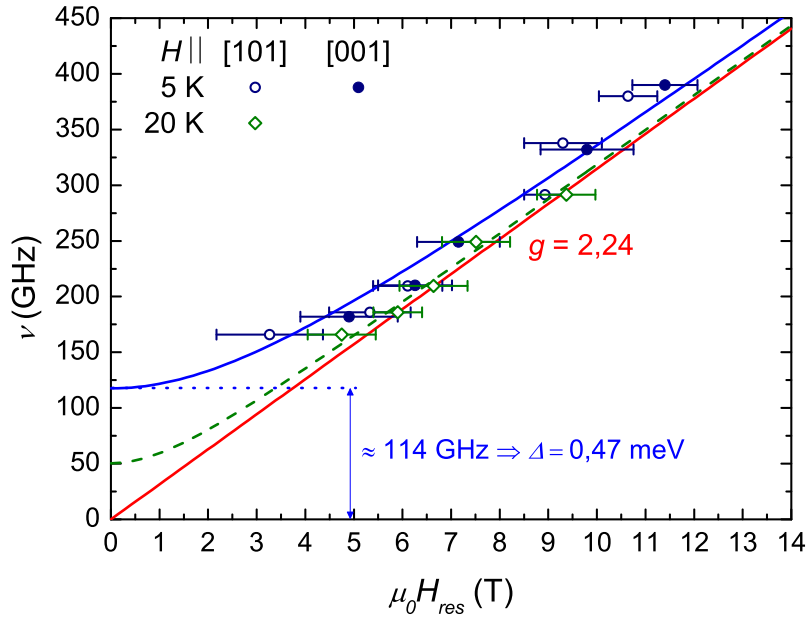


Abbildung 7.2.7: HF-ESR an CoAl_2O_4 : Resonanzfeld-Frequenz-Abhängigkeit $\nu(H_{\text{res}})$ für $T = 5\text{ K}$ und $T = 20\text{ K}$. Es wurden Messungen entlang der $[101]$ - und $[001]$ -Orientierungen durchgeführt, die durch offene bzw. gefüllte Punkte dargestellt sind. Die rote durchgezogene Linie entspricht dem linearen Verhalten bei hohen Temperaturen mit $g = 2,24$. Für 5 K ist die blaue durchgezogene Linie, für 20 K die grüne gestrichelte Linie die angepasste Funktion nach Gleichung (7.2.2), aus der sich die Anregungslücke $\Delta = 0,47\text{ meV}$ für $T = 5\text{ K}$ ergibt.

muss für den Grenzfall sehr starker Wechselwirkungen $J > g\mu_B\mu_0 H_{\text{res}}$ ein zusätzlicher Faktor $\frac{10}{3}$ berücksichtigt werden [79, 5]. Zusammen ergibt sich für die Linienbreite:

$$g\mu_B\mu_0\Delta H \approx \frac{10}{3} \frac{D_{\text{ex}}^2}{J} \quad (7.2.5)$$

Bei hohen Temperaturen wurde $\mu_0\Delta H \approx 3\text{ T}$ beobachtet, und aus den Literaturwerten (Neutronenstreuung [155]) kann man für den Austausch $J = \max(|J_1|, |J_2|) = 0,92\text{ meV}$ annehmen. Damit ergibt sich für die anisotrope Austauschenergie $D_{\text{ex}} \approx 0,3\text{ meV}$. Die Anregungslücke Δ , wie sie aus der Frequenzabhängigkeit $\nu(H_{\text{res}})$ in Abb. 7.2.7 bestimmt wurde, hängt ebenfalls vom anisotropen und isotropen Austausch ab $\Delta \approx \sqrt{D_{\text{ex}}J}$ [131]. Setzt man $D_{\text{ex}} = 0,3\text{ meV}$ und $J = 0,92\text{ meV}$ ein, erhält man eine Abschätzung für die Anregungslücke $\Delta \approx 0,5\text{ meV}$. Der berechnete Wert stimmt erstaunlich gut mit dem beobachteten Wert $\Delta = 0,47\text{ meV}$ überein, was die Konsistenz der gemessenen Daten belegt.

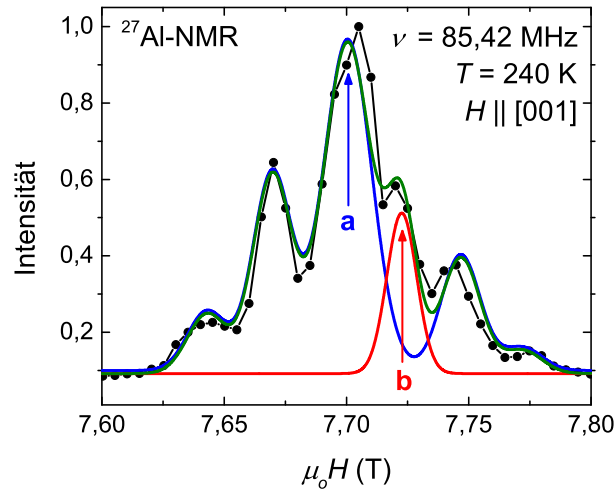


Abbildung 7.2.8: ^{27}Al -NMR an CoAl_2O_4 : Hochaufgelöstes Spektrum in $[001]$ -Orientierung, gemessen mit $\nu = 85,42 \text{ MHz}$ und bei $T = 240 \text{ K}$. In Schwarz die Messpunkte mit der angepassten Kurve in Grün, die aus den zwei Beiträgen der regulären (blau) und invertierten (rot) Al-Plätze besteht. Diese besitzen ihr Maximum an den Feldpositionen a und b .

7.2.3 Kern- und Myonenspinresonanz

Die NMR-Untersuchungen wurden an ^{27}Al -Atomkernen durchgeführt, die einen Kernspin von $I = 5/2$ tragen. Sie besitzen außerdem ein Quadrupolmoment von $Q = 0,149 \text{ barns}$, und ihr gyromagnetisches Verhältnis ist $\gamma_n = 11,094 \text{ MHz/T}$. Die Messungen wurden in einem Kryostaten mit supraleitenden Magneten von Magnex Scientific ($B_{\text{max}} = 9,2 \text{ T}$) und einem gepulsten Festkörperspektrometer von Tecmag bei einer festen Frequenz $\nu = 85,42 \text{ MHz}$ durchgeführt. Für die Aufnahme eines Spektrums wurde das magnetische Feld schrittweise erhöht und für jeden Punkt das integrierte Signal nach einer Hahn-Echo-Pulsfolge aufgenommen.

In Abb. 7.2.8 ist ein typisches Spektrum mit hoher Auflösung für $H \parallel [001]$ -Achse gezeigt. Es besteht aus zwei Signalen, die sich unterschiedlichen Gitterplätze zuordnen lassen. Das Signal an der Feldposition a besitzt die höhere Intensität und hat mehrere Satelliten. Die Satelliten entstehen durch die Quadrupolaufspaltung der Zeeman-Level, die aus der Existenz eines elektrischen Feldgradienten (EFG) im Kristall resultiert. Dieses Signal lässt sich den Al-Kernen auf den regulären B-Plätzen zuordnen, die eine oktaedrische Koordination besitzen. Es zeigt sich außerdem ein weiterer Beitrag in Form einer einzelnen Linie an Position b . Der Anteil an der Gesamtintensität liegt bei ca. 10 %, wie die Modellierung zeigt (für Details siehe [64]). Es ist naheliegend, dieses Signal den aus der Platzinversion resultie-

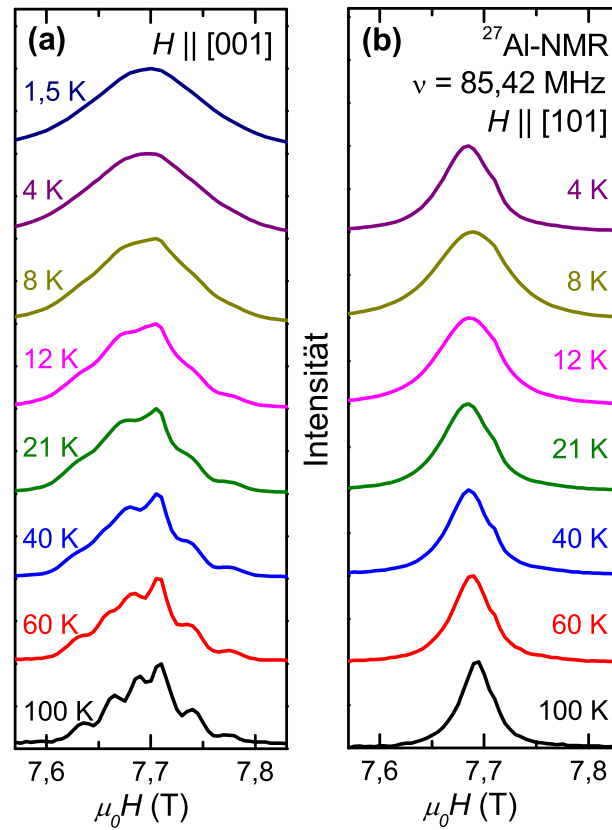


Abbildung 7.2.9: ^{27}Al -NMR an CoAl_2O_4 : Temperaturabhängige Serien von Spektren für zwei verschiedene Orientierungen: (a) $H \parallel [001]$ mit Quadrupolaufspaltung, (b) $H \parallel [101]$ ohne Quadrupolaufspaltung. Gemessen wurde mit einer Frequenz $\nu = 85,42 \text{ MHz}$.

renden Al-Ionen auf den A-Plätzen zuzuordnen ($x = 8 \%$). Hier befinden sich die Al-Ionen in einer regelmäßigen tetraedrischen Koordination, die keinen elektrischen Feldgradienten besitzt, es kommt nicht zur Quadrupolaufspaltung. Für eine zweite Orientierung mit $H \parallel [101]$ -Achse zeigt sich keine Quadrupolaufspaltung (s. Abb. 7.2.9), da H annähernd entlang der Symmetrieachse des EFG-Tensors aufgerichtet ist.

In Abb. 7.2.9 sind die Temperaturserien für die beiden Ausrichtungen des externen Magnetfeldes H gezeigt. Wie in Abb. 7.2.8 wurden die Spektren für die $[001]$ -Orientierung durch zwei Signale, für die reguläre und invertierte Al-Position, im Verhältnis $\approx 9 : 1$ angepasst. Die Fitparameter waren dabei die Positionen und Linienbreiten der einzelnen Peaks. Für die $[101]$ -Orientierung lassen sich die Peaks der regulären und invertierten Al-Position nicht klar separieren, es ist nur eine Schulter zu erkennen. Der Fit wurde deshalb nur mit einer Gauß-Funktion für die reguläre Position durchgeführt. Für $T \leq 100 \text{ K}$ zeigt sich für beide Orientierungen eine deutliche Veränderung der Spektren. Die Peaks verbreit-

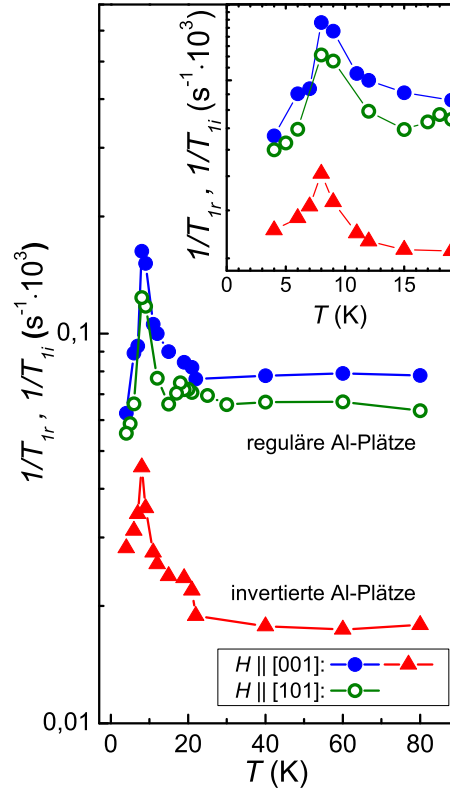


Abbildung 7.2.10: ^{27}Al -NMR an CoAl_2O_4 : Temperaturabhängigkeit der $1/T_1$ -Relaxationsrate für die regulären und invertierten Al-Plätze in [001]- bzw. [101]-Orientierung. Im Inset ist ein vergrößerter Ausschnitt für tiefe Temperaturen dargestellt.

tern sich stark für niedrigere Temperaturen, und es ist keine Strukturierung, sondern nur noch eine breite gaußförmige Linie sichtbar. Hervorzuheben ist, dass auch unterhalb des Phasenübergangs ($T^* = 8 \text{ K}$) keine Strukturierung der Peaks zu erkennen ist. Für einen konventionellen Antiferromagneten mit Néel-Ordnung würde man eine Verschmälerung und eine Aufspaltung in zwei Peaks erwarten.

Einen Einblick in die Spindynamik erhält man durch die Messung der longitudinalen $1/T_1$ -Relaxationsrate der ^{27}Al -Kernspins, die direkt mit der Korrelationsfunktion der Fluktuationen des Hyperfeinfeldes zusammenhängt. Dafür wurde nach einer definierten Sequenz von RF-Pulsen die Intensität des Echosignals für zwei verschiedene Felder (Position a und b in Abb. 7.2.8) gemessen. Variiert wurde dabei die Zeit t zwischen Anregungspuls und Detektionspuls. In Abb. 7.2.10 wird das Resultat für die regulären (T_{1r}) und invertierten (T_{1i}) Al-Plätze gezeigt. Für hohe Temperaturen ($k_B T \gg \hbar \omega_L$) sind die Fluktuationen der Elektronenspins schnell, da sie sich im nicht korrelierten paramagnetischen Zustand befinden. Die Relaxationsrate folgt $1/T_1 \propto T\chi$ und zeigt demnach nahezu keine Tempera-

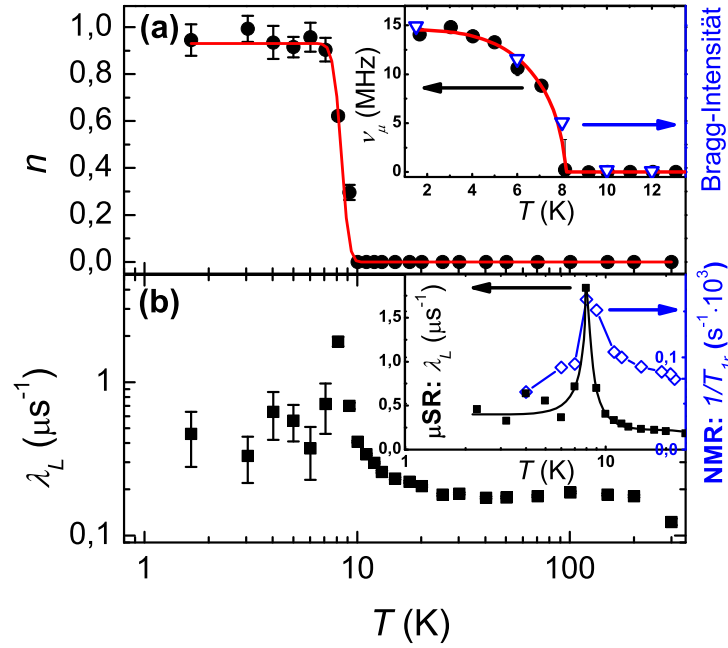


Abbildung 7.2.11: μSR an CoAl_2O_4 : Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Fitparameter. (a) Magnetischer Anteil der Polarisation n , Inset: Myonrotationsfrequenz ν_μ skaliert mit der Intensität der magnetischen Bragg-Reflexe (siehe Text); (b) Relaxationsrate λ_L , Inset: Vergleich mit der NMR-Relaxationsrate $1/T_{1r}$.

turabhängigkeit, da $\chi \propto 1/T$ [122]. Wie der gemessene Temperaturverlauf von $1/T_1$ zeigt, ist dieser Fall bei CoAl_2O_4 für Temperaturen $T \gtrsim 30$ K erfüllt. Der Anstieg in $1/T_1$ für tiefere Temperaturen deutet auf verstärkte Wechselwirkungen zwischen den Elektronen hin. Der breite Peak bei $T^* = 8$ K ist charakteristisch für das Einsetzen von statischen Spinkorrelationen auf der NMR-Zeitskala.

In der Myonenspinresonanz werden polarisierte Myonen mit einem Spin von $I = 1/2$ in den CoAl_2O_4 -Kristall implantiert und der zeitliche Verlauf der Abnahme ihrer Polarisation $P(t)$ beobachtet. Die Messungen wurden an der πM3 Beamline der Swiss Muon Source des Paul Scherrer Instituts in der Schweiz durchgeführt. Der CoAl_2O_4 -Einkristall war so orientiert, dass die $[101]$ -Richtung parallel zum Myonstrahl zeigte. Die Polarisation der Myonspins war um 45° nach oben verkippt. Für die Detektion wurde ein GPS-Spektrometer verwendet. Die Temperatursteuerung erfolgte mithilfe eines Heliumflusskryostaten im Bereich 1,7–300 K.

Aus der Anpassung der μSR -Spektren (für Details siehe [64]) ergeben sich die charakteristischen Fitparameter, deren Temperaturabhängigkeit in Abb. 7.2.11 dargestellt ist. Der magnetische Anteil des Signals n zeigt einen sprunghaften Anstieg in der Nähe der Ordnungs-

temperatur $T^* = 8 \text{ K}$. Das Inset zeigt, dass die Myonrotationsfrequenz ν_μ ebenfalls bei T^* ansteigt und sich sehr gut mit der Intensität der Bragg-Reflexe, wie sie mit elastischer Neutronenstreuung gemessen wurde [155], skalieren lässt. Die Parameter, die die Spindynamik charakterisieren, zeigen ein sehr ähnliches Verhalten wie in den NMR-Untersuchungen. Die Relaxationsrate λ_L hat ebenfalls ein Maximum bei T^* , was im Vergleich zur NMR etwas schärfer ist (siehe Inset). Unterhalb von T^* weisen die μSR -Ergebnisse auf ein statisches magnetisches Verhalten mit vielen nicht äquivalenten Myonplätzen hin, wie es z. B. für eine inkommensurable Ordnung der Fall wäre. Die Relaxationsrate hat einen relativ hohen Wert von $\lambda_L \approx 0,4 \mu\text{s}^{-1}$, was darauf hindeutet, dass die Ordnung nur quasistatisch ist.

7.2.4 Diskussion

Wie bereits eingangs beschrieben, befindet sich die Verbindung CoAl_2O_4 nahe dem theoretischen Phasenübergang zwischen Néel-Ordnung und einer Spinflüssigkeit mit Spiralenstruktur. Bei Letzterer existiert eine Vielzahl von entarteten Grundzuständen, bei denen die Spinspiralen in unterschiedliche Richtungen zeigen. Für die Aufhebung der Entartung wurden zwei Mechanismen vorgestellt, bei denen die magnetische Ordnung durch die Entropie getrieben [20] oder durch nicht magnetische Störstellen [118], wie z. B. Fremdatome, verursacht wird. Oberhalb der Ordnungstemperatur ($T^* \lesssim T \lesssim |\theta_{CW}|$) fluktuiert das System zwischen den entarteten Zuständen. Das durch inelastische Neutronenstreuung ermittelte Verhältnis $J_2/J_1 = 0,11$ [155] lokalisiert CoAl_2O_4 dabei knapp unterhalb des kritischen Punktes $J_2/J_1 = 1/8$ aufseiten der Néel-Ordnung. In einer Vielzahl von experimentellen Arbeiten hat sich gezeigt, welchen starken Einfluss die Probenqualität und insbesondere die Platzinversion zwischen Co- und Al-Ionen (x) besitzen. Im Bereich geringer Unordnung ($x \lesssim 6,4\%$) wurde ein néelartiges Verhalten beobachtet, für große Unordnung ($x \gtrsim 10\%$) stellt sich ein Spinglaszustand ein. Der hier untersuchte CoAl_2O_4 -Einkristall [90] lässt sich zwischen diesen beiden Grenzfällen im Bereich moderater Unordnung einordnen ($x = 8\%$), der als erweitertes Spinflüssigkeitsregime charakterisiert wurde [54]. Man kann vermuten, dass die moderate Unordnung in CoAl_2O_4 einen besonderen Einfluss auf die theoretischen Phasendiagramme [20, 118] (s. Abb. 7.2.2) hat, wozu es bisher leider keine theoretischen Betrachtungen gibt. In der Tat haben vorangegangene Untersuchungen mit Neutronenstreuung gezeigt, dass sich unterhalb von $T^* = 8 \text{ K}$ eine unkonventionelle kurzreichweitige kollineare Ordnung ausbildet, wobei auch tief fliegende Spiralenzustände bis zu den tiefsten Temperaturen ($T_{\min} = 1,5 \text{ K} \ll T^*$) besetzt sind. Im Folgenden wird diskutiert, wie die Messungen mit unseren drei Spinsensormethoden zu dem Bild des erweiterten Spinflüssigkeitsregimes beitragen können.

In den ESR-Untersuchungen wurde ein breites Resonanzsignal beobachtet, dessen Linienbreite unterhalb von $T \approx 100$ K stark zunimmt. Außerdem zeigt sich eine Verschiebung des Resonanzfeldes mit sinkender Temperatur. Die Ursache liegt in einer Anregungslücke, wie sie durch den anisotropen Beitrag der Austauschwechselwirkung entsteht. Für $T = 5$ K hat sie einen Wert von $\Delta = 0,47$ meV. In der ESR erfolgt die Anregung der Elektronen ohne Impulsänderung, sie befindet sich also bei $q = 0$ in der Mitte der Brillouin-Zone. Dementsprechend muss man beim Vergleich der Anregungslücke Δ mit den Ergebnissen der Neutronenstreuung auch den Wert für $q = 0$ heranziehen. Für $T \ll T^*$ liegt er bei $\Delta \approx 0,5$ meV (vgl. Abb. 8 in [155]) und stimmt somit sehr gut mit den ESR-Ergebnissen für $T = 5$ K überein (s. Abb. 7.2.7). Das Öffnen der Anregungslücke ist offensichtlich auch die Ursache für die Verschiebung der ESR-Linie, die auch in einem Temperaturbereich oberhalb von T^* zu beobachten ist. Es liegt also nahe, dass auch eine Anregungslücke für $T > T^*$ existiert. In den Neutronenstreuungsversuchen wurde die Lücke nur bis zur Übergangstemperatur beobachtet [155]. Durch die starke Verbreiterung der ESR-Linie ist es nicht möglich, bei tiefen Temperaturen verwertbare Spektren unterhalb von $\nu \approx 150$ GHz aufzunehmen. Allerdings erkennt man bei genauer Betrachtung auch für $T = 20$ K bereits eine Verschiebung der Resonanzposition zu geringeren Feldern. Die Anpassung der Daten mit Gleichung (7.2.2) ergibt eine Abschätzung für die Anregungslücke $\Delta \approx 0,25$ meV bei $T = 20$ K, wie in Abb. 7.2.7 (gestrichelte grüne Linie) dargestellt. Oberhalb von T^* ist die Lücke mit Neutronenstreuung für $q = 0$ nicht sichtbar. Am Rande der Brillouin-Zone ($q = \pi$) kann sie aber bis zu Temperaturen von $T \approx 90$ K beobachtet werden. Dieser Bereich ist mit ESR nicht zugänglich.

Die starke Verbreiterung der ESR-Linie setzt für einen konventionellen, nicht frustrierten Antiferromagneten mit Néel-Ordnung üblicherweise sehr nah an der Übergangstemperatur T_N ein. Durch die magnetische Frustration erweitert sich dieses Regime zu viel höheren Temperaturen, bei denen sich die Fluktuationen zwischen den entarteten Zuständen kontinuierlich entwickeln. In diesem Zusammenhang unterstützen die Beobachtung der kontinuierlichen Verbreiterung der ESR-Linie und der Verschiebung ihrer Position weit oberhalb von T^* das Bild eines frustrierten Spinsystems mit einer Vielzahl von tief liegenden, entarteten Zuständen und einer langsamen Spindynamik. Es wurde keine Anomalie in den ESR-Parametern bei T^* gefunden, wie es beim Phasenübergang zu einer konventionellen, langreichweitigen Ordnung der Fall wäre. Die enorme Linienbreite von $\mu_0 \Delta H \approx 12$ T bei 5 K spricht für einen Grundzustand mit einer sehr inhomogenen Verteilung der internen Felder, wie es für eine kurzreichweitige Ordnung charakteristisch ist. Das ist konsistent mit der kontinuierlichen Verbreiterung der NMR-Linien weit oberhalb von T^* bis hin zu tiefsten Temperaturen $T \ll T^*$. In Abb. 7.2.12 sind die NMR-Linienbreiten der regulären

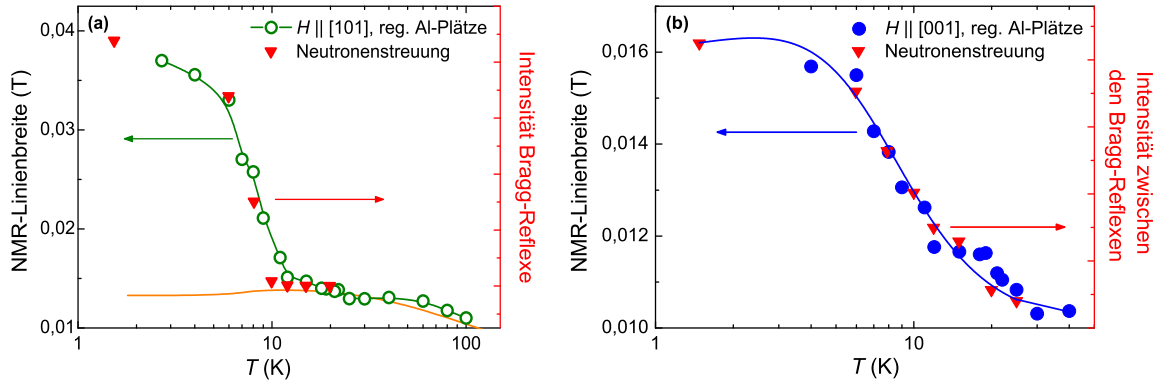


Abbildung 7.2.12: ^{27}Al -NMR an CoAl_2O_4 : Temperaturabhängigkeit der Linienbreite für die regulären Al-Plätze. (a) Linienbreite für die [101]-Orientierung (grüne Kreise und Linie, linke Achse), die mit der Intensität der magnetischen Bragg-Reflexe skaliert (rote Dreiecke, rechte Achse). Für hohe Temperaturen folgt die Linienbreite dem Verhalten $w = w_0 + c\chi H$ (orange Linie). (b) Linienbreite für die [001]-Orientierung (blaue Punkte und Linie, linke Achse), die mit der Intensität der diffusen Verbindungslinien zwischen den magnetischen Bragg-Reflexen skaliert (rote Dreiecke, rechte Achse).

Al-Position für beide Orientierungen dargestellt, wie sie aus den Fits der Spektren (s. z. B. Abb. 7.2.8) für verschiedene Temperaturen ermittelt wurden. Für beide Feldrichtungen wird ein kontinuierlicher Anstieg mit sinkender Temperatur beobachtet. Wie in Abb. 7.2.12 (a) für die [101]-Orientierung zu sehen, existiert ein Wendepunkt bei $T \approx 13\text{ K}$ mit einem starken Anstieg unterhalb. Die inhomogene Verbreiterung der NMR-Linie in einem paramagnetischen Zustand wird durch die Verteilung der lokalen Magnetfelder verursacht und folgt demnach der Magnetisierung $M = \chi H$. Somit wird für hohe Temperaturen (paramagnetischer Bereich) die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite durch $w = w_0 + c\chi H$ beschrieben. Eine entsprechend angepasste Kurve (Parameter w_0 und c) mit experimentell bestimmter Suszeptibilität χ ist als orange Linie dargestellt. Für hohe Temperaturen zeigt sich für die [101]-Orientierung eine gute Übereinstimmung. Eine klare Abweichung von den Messpunkten tritt auf, sobald sich die Temperatur T^* annähert. Der zusätzliche Beitrag zur inhomogenen Verbreiterung lässt sich offensichtlich auf die Zunahme der Spinkorrelationen zurückführen, die bis zu tiefsten Temperaturen anhält. Der steile Anstieg lässt sich sehr gut mit der Intensität der magnetischen Bragg-Reflexe, wie sie mit Neutronenstreuung gemessen wurden (Abb. 3 in [155]), skalieren. Zum Vergleich ist die Intensität auf der zweiten Skala in Abb. 7.2.12 (a) dargestellt. Die Übereinstimmung legt nahe, dass

die zusätzliche Verbreiterung der NMR-Linie durch das Einsetzen der (kurzreichweitigen) quasistatischen Ordnung bei T^* verursacht wird. Für die [001]-Orientierung zeigt sich das Abweichen vom χH -Verhalten bereits bei höheren Temperaturen, und der Anstieg erfolgt allmählicher (Teil (b) in Abb. 7.2.12). Hier kann das Anwachsen der Linienbreite sehr gut mit der Intensität der diffusen Verbindungslinien, wie sie zwischen den magnetischen Bragg-Reflexen beobachtet wurden (Abb. 4 und 5 in [155]), skaliert werden. Wie oben diskutiert, wurden diese diffusen Verbindungslinien mit der thermischen Besetzung von tief liegenden, inkommensurablen Zuständen erklärt, die eine Spinspiralenstruktur haben. Wie sich durch den Vergleich zeigt, führt derselbe Effekt bei der Zunahme der inhomogenen Linienverbreiterung zu einem anisotropen Verhalten.

Für das NMR-Spektrum eines Einkristalls mit einer langreichweitigen, antiferromagnetischen Ordnung würde man eine schmalere, aufgespaltene Resonanzlinie unterhalb des Übergangs erwarten. Es zeigt sich also sowohl in der ESR als auch in der NMR, dass es sich um eine kurzreichweitige Ordnung handelt, die sich bei T^* mit dem Spinflüssigkeitsregime überschneidet. Dass es sich um keinen typischen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt, wird insbesondere klar, wenn man bedenkt, dass die ESR- und NMR-Messungen in einem starken Magnetfeld durchgeführt wurden. Bei den μSR -Messungen im Nullfeld zeigt sich ein schärferer Übergang, wie man an der stark gedämpften Myonrotationsfrequenz sieht, die gut dem Verlauf der Intensität der magnetischen Bragg-Reflexe folgt (siehe Inset in Abb. 7.2.11). Die longitudinale μSR -Relaxationsrate λ_L (Abb. 7.2.11) steigt bis zum Maximum bei T^* stark an und besitzt auch unterhalb ($T \ll T^*$) einen ungewöhnlich hohen Wert. In Einklang mit den ESR- und NMR-Ergebnissen verbindet man den breiten Temperaturbereich oberhalb von T^* , in dem λ_L kontinuierlich ansteigt, mit einer inhomogenen Dynamik der Elektronenspins. Unterhalb von T^* stellt sich ein komplizierter, quasistatisch geordneter Zustand ein. Im Vergleich der Relaxationsraten (Inset in Abb. 7.2.11 (b)) zeigt sich in der μSR ein schmaleres Maximum als in der NMR. Die Ursache liegt vermutlich ebenfalls im externen Magnetfeld ($\mu_0 H \approx 8 \text{ T}$), das für die NMR-Messung angelegt wurde, im Unterschied zum Nullfeld bei der μSR . Auch in der Neutronenstreuung wurden Änderungen durch ein externes Magnetfeld beobachtet. So zeigt sich für vergleichbare Felder eine Verbreiterung im inelastischen Anregungsspektrum [155], was als Aufspaltung der Zustände im Magnetfeld interpretiert wurde. Für eine detaillierte Erklärung der Feldabhängigkeit sind weiterführende Untersuchungen notwendig.

Zusammengefasst zeigen die Untersuchungen zwei verschiedene Bereiche. In einem ausgedehnten Temperaturintervall oberhalb der Übergangstemperatur T^* beobachtet man ein Anwachsen der Korrelationen der Elektronenspins und eine Verlangsamung der Spindynamik. Sie werden durch die Fluktuationen zwischen den entarteten Zuständen bestimmt,

die wahrscheinlich eine Spinspiralenstruktur besitzen. Unterhalb der Übergangstemperatur T^* schließt sich ein Regime mit einer inhomogenen quasistatischen Ordnung an, in der die Spins kurzreichweitig mit einer komplizierten Anordnung gekoppelt sind.

Es zeigt sich, dass die Unordnung, wie sie durch Platzinversion zwischen Al- und Co-Ionen entsteht ($x = 8\%$), in dem hier untersuchten CoAl_2O_4 -Einkristall in einem sehr interessanten Bereich liegt. Für das System, das nahe dem kritischen Punkt $J_2/J_1 = 1/8$ aufseiten der kollinearen Néel-Ordnung liegt, führt sie zu einem Verschwimmen der Grenze zwischen den beiden Phasen, was vermutlich auf lokale Veränderungen in den Austauschkonstanten J_1 und J_2 zurückzuführen ist. Außerdem wurde durch Savary u. a. [118] bemerkt, dass durch die Nähe zum kritischen Punkt die Steifigkeit der Spinausrichtung sehr gering ist, was die Fluktuationen der Spinspiralen begünstigt. Das Resultat ist die Konkurrenz zwischen dem kollinearen Grundzustand und den tief liegenden angeregten Zuständen mit Spinspiralenstruktur, was zu einer inhomogenen Spindynamik führt, wie sie mit den drei Spinsensormethoden beobachtet wurde.

7.3 Swedenborgite

7.3.1 Überblick YBaCo_4O_7

Die Verbindung YBaCo_4O_7 gehört zu der Familie der Swedenborgite, benannt nach dem Entdecker des isostrukturellen Minerals $\text{SbNaBe}_4\text{O}_7$. Sie stellt die Mutterverbindung der magnetischen Swedenborgite dar und wurde erstmals durch Valldor u. Andersson [138] synthetisiert. Die Kristallstruktur macht YBaCo_4O_7 zu einem System mit starker magnetischer Frustration und soll daher im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Zu der Kristallstruktur von YBaCo_4O_7 gibt es in der Literatur verschiedene Angaben, die sich aber nur in Details unterscheiden. Oft wird für YBaCo_4O_7 und verwandte Systeme (so auch $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ und $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$) die Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186) [138, 123, 19] angegeben, welche eine hexagonale Symmetrie besitzt und in Abb. 7.3.1 (a) dargestellt ist. Bei detaillierteren Untersuchungen, unter anderem auch an YBaCo_4O_7 -Einkristallen, wurde eine dazu modifizierte Kristallstruktur mit nur trigonaler Symmetrie (Raumgruppe $P31c$, Nr. 159) [34, 92, 73] festgestellt. Die beiden Varianten sind sich sehr ähnlich und lassen sich daher nur schwer unterscheiden [19]. Außerdem existieren unterschiedliche Beobachtungen von strukturellen Phasenübergängen zu Varianten mit Überstruktur. Soda u. a. [123] beschreiben einen Phasenübergang von hexagonaler ($P6_3mc$) zu orthorhombischer Symmetrie ($Pmc2_1$) bei $T_s \approx 105\text{ K}$. Für die trigonale Modifikation wurde

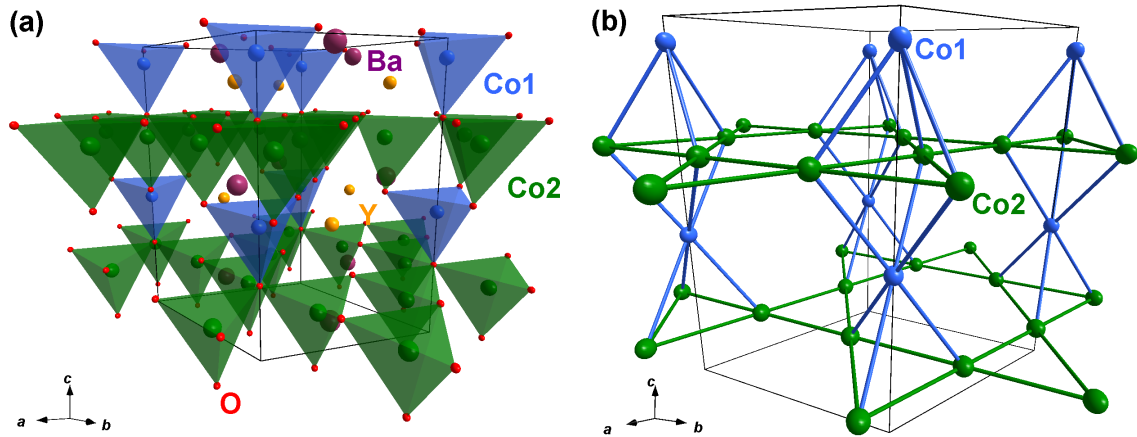


Abbildung 7.3.1: Kristallstruktur YBaCo₄O₇ mit Co- (grün und blau), Y- (orange), Ba- (violett) und O-Ionen (rot). Die Einheitszelle ist durch die schwarzen Linien gekennzeichnet. (a) Darstellung mit Koordinationspolyedern für Co-Ionen (Tetraeder). (b) Aus Schichten aufgebautes Gitter der Co-Ionen mit zwei verschiedenen Gitterplätzen: Kagome-Schichten (Co2: grün) und Dreiecksgitterschichten (Co1: blau).

ein Übergang zu einer orthorhombischen Symmetrie ($Pbn2_1$) bei $T_s \approx 313$ K beobachtet [34, 92, 73]. Als mögliche Ursache für die Unterschiede wurde ein Überschuss an O-Ionen vorgeschlagen [34], wie er in einigen Proben vorlag [123] (YBaCo₄O_{7+ δ}). Unabhängig von der genauen Variation lässt sich die Kristallstruktur als abwechselnde Stapelung von Co-Schichten mit Kagome- und Dreiecksgittern betrachten (Abb. 7.3.1 (b)). Die Co-Ionen in den Dreiecksgittern (Zwischenschichten) sind dabei so angeordnet, dass sie entlang der c -Richtung übereinanderliegen und Ketten bilden. Die Co-Ionen liegen zu 3/4 als Co²⁺ und zu 1/4 als Co³⁺ vor. Es wird angenommen, dass die beiden Valenzen zufällig auf den Plätzen verteilt sind, da keine systematische Verteilung gefunden werden konnte [138]. Alle Co-Ionen besitzen eine tetraedrische Koordination durch O²⁻-Ionen mit einer leichten trigonalen Verzerrung. Die Ba²⁺- und Y³⁺-Ionen sind zwischen den Kagome-Schichten positioniert und nicht magnetisch.

Die magnetischen Co-Ionen (Co²⁺: $S = 3/2$, Co³⁺: $S = 2$ [60]) bilden auf beiden Positionen hochfrustrierte Geometrien. Die Kagome-Struktur besteht aus Dreiecken, von denen ein Teil mit den Co-Ionen in den Zwischenschichten dreiseitige Pyramiden bildet. Das äußert sich in einer starken Unterdrückung der magnetischen Ordnung. So wurde von Chapon u. a. [34] eine Curie-Weiss-Temperatur von $\theta_{CW} \approx -508$ K gefunden, die von starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen zeugt. Eine magnetische Ordnung wurde aber erst bei $T_N = 105$ K beobachtet, was in einem Frustrationsparameter von $f \approx 5$ resultiert. Ähnlich

wie für die Kristallstruktur wurden auch für die magnetische Ordnung verschiedene Beobachtungen gemacht. Einerseits existieren Berichte über kurzreichweitige magnetische Korrelationen, mit einem Spinglasverhalten [138, 136] oder nicht vollständig ausgeprägter langreichweitiger Ordnung [123, 140, 19]. Andererseits gibt es eine Reihe von ausführlichen Untersuchungen [34, 92, 73, 59], bei denen eine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung beobachtet wird. Auch hier wird der Unterschied auf die nicht stöchiometrische Zusammensetzung der insbesondere von Soda u. a. [123] untersuchten $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ -Einkristalle zurückgeführt. Derselbe Effekt konnte für die isostrukturelle Verbindung $\text{YbBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ durch Huq u. a. [63] nachgewiesen werden. Für die stöchiometrischen YBaCo_4O_7 -Proben [34, 92, 73, 59] wurde ein magnetischer Phasenübergang bei $T_N = 105 \text{ K}$ beobachtet, mit einem anschließenden Spinreorientierungsübergang im Bereich $30 \text{ K} \lesssim T \lesssim 60 \text{ K}$. Unterhalb von T_N wird eine komplexe antiferromagnetische Ordnung beobachtet, bei der die Momente alle nahezu parallel zu den Schichtebenen (a - b -Ebene) orientiert sind. Die Momente der Zwischenschichten besitzen eine kollineare antiferromagnetische Ausrichtung, für die Kagome-Schichten stellt sich eine kompliziertere Spinstruktur ein, die noch nicht abschließend bestimmt werden konnte [73, 59]. Khalyavin u. a. [73] erklären das Einsetzen der langreichweitigen Ordnung durch die magnetoelastische Kopplung zwischen Spin- und Gitterstruktur. In diesem Bild geht der magnetische Phasenübergang einher mit einer strukturellen Verzerrung, die die Entartung der magnetischen Grundzustände aufhebt. In den NMR-Untersuchungen von Hoch u. a. [59] wird für die Kagome-Plätzen auch weit unterhalb der Ordnungstemperatur eine inhomogene Spindynamik beobachtet. Oberhalb von T_N befindet sich das System im Spinflüssigkeitsregime, welches von Manuel u. a. [92] genauer betrachtet wurde. Es zeigt sich eine Konkurrenz zwischen Kopplungen vergleichbarer Größe innerhalb der Kagome-Schichten („inplane“: J_{in}) und entlang der Ketten der Dreiecksgitterplätze („out-of-plane“: J_{out}). Die erste hat dabei eher kurzreichweitigen Charakter, die zweite langreichweitigen.

Die Substitution von einzelnen Elementen in YBaCo_4O_7 bietet eine gute Möglichkeit, um mehr über die magnetischen Wechselwirkungen zu erfahren und sie gezielt zu beeinflussen. Auf diese Weise wurde eine ganze Klasse von Systemen ABaB_4O_7 erschlossen, wobei in verschiedenen Berichten die A-Plätze beispielsweise mit Ca, Sc, Sr, Y, Zr, Ag, In, Pr, Nd, Eu - Lu und Bi und die B-Plätze mit Li, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Al und Ga besetzt sind. Es ergibt sich ein weites Feld an Verbindungen, von denen hier beispielhaft nur auf einige wenige verwiesen werden soll. Eine erste umfangreiche Serie von polykristallinen Proben wurde von Valldor [137] synthetisiert. Dabei wurde beobachtet, dass in $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ die Substitution von Co mit nicht magnetischem Zn zu einer Verringerung der Übergangstemperatur T_f mit steigendem x führt [136]. Die Ursache ist eine Verdünnung der Konzentration der

magnetischen Ionen. Unterhalb von T_f zeigen die Proben ein Spinglasverhalten. Schweika u. a. [120] berichten, dass es in polykristallinen $\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ -Proben gelungen ist, die Kagome-Schichten magnetisch zu entkoppeln. Es wird argumentiert, dass durch die Substitution von Y^{3+} durch Ca^{2+} mehr Co-Ionen im Co^{3+} -Zustand vorliegen. Nehmen diese auf den Zwischenschichtplätzen einen eher seltenen Spinzustand mit $S = 0$ an, führt dies zur magnetischen Entkopplung der Kagome-Schichten. Das liefert die Erklärung für die Beobachtung von kurzreichweitigen zweidimensionalen Spinkorrelationen und das Ausbleiben der dreidimensionalen Ordnung. Die Spins innerhalb der Kagome-Schichten richten sich in einer komplizierten Anordnung aus („staggered chiral structure“), die eine größere Einheitszelle ($\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$) besitzt. Auch andere polykristalline Proben aus einer $\text{ABaCo}_3\text{BO}_7$ -Serie ($A = \text{Y}, \text{Ca}$ und $B = \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Zn}$) zeigen kurzreichweitige Korrelationen, so z. B. $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ [140].

Um den Einfluss der Substitutionen besser kontrollieren zu können, wurden Einkristalle von $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ und $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ gezüchtet [140, 60, 139], die in der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Durch die Substitution mit Al^{3+} vermeidet man verschiedene Valenzen der Co-Ionen, was das Wachstum von Einkristallen begünstigt und zusätzlich die Interpretation der magnetischen Eigenschaften vereinfachen sollte. Außerdem war es das Ziel, durch die nicht magnetischen Al^{3+} -Ionen die Kagome-Schichten magnetisch zu entkoppeln, um ein rein zweidimensionales frustriertes System herzustellen. Es wurde erwartet, dass die Al^{3+} -Ionen durch ihren kleineren Radius vorzugsweise die Plätze in den Zwischenschichten besetzen. Valldor u. a. [140] ist es gelungen, $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ -Einkristalle mit hexagonaler Symmetrie (Raumgruppe $P6_3mc$) zu züchten. Es wurde mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) gezeigt, dass nur divalente Co^{2+} -Ionen ($S = 3/2$) vorliegen [60]. In den Kagome-Schichten sind die Plätze zu 19 % und in den Zwischenschichten zu 44 % mit Al-Ionen besetzt, wie aus der Röntgenstrukturanalyse hervorgeht. Das bedeutet, dass eine relativ zufällige Besetzung der beiden Co-Gitterplätze mit Al vorliegt. Die Unordnung bei der Besetzung der Gitterplätze führt in Kombination mit der geometrischen Frustration zu einem Spinglasverhalten unterhalb von $T_f \approx 17 \text{ K}$ [140], wie es auch die Frequenzabhängigkeit der ac-Suszeptibilität belegt. Es zeigt sich somit ein ähnliches Bild wie bei der Substitution mit ebenfalls nicht magnetischen Zn-Ionen [136]. Für die Curie-Weiss-Temperatur wurde $\theta_{CW} \approx -500 \text{ K}$ beobachtet, was zu $f \approx 28$ führt. Interessanterweise ist die dc-Suszeptibilität anisotrop, was auf den Unterschied in der magnetischen Kopplung innerhalb („inplane“) und senkrecht zu („out-of-plane“) den Kagome-Schichten zurückgeführt wird, da die Co^{2+} -Ionen in erster Näherung kein orbitales Moment ($L \approx 0$) besitzen. Ähnlich wie bei $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ wird auch im Fall von $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ versucht, die magnetischen Eigenschaften gezielt zu manipulieren. Die mit einem Zonenschmelzverfahren

gewachsenen $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ -Einkristalle besitzen eine hexagonale Symmetrie (Raumgruppe $P6_3mc$) und zeigen keinen strukturellen Phasenübergang [139]. Auch hier wurde mit XAS gezeigt, dass die Ionen nur in den Valenzen Co^{2+} und Fe^{3+} vorliegen [60]. Im Gegensatz zu Al^{3+} besitzt Fe^{3+} ein magnetisches Moment mit $S = 5/2$, womit neben Co^{2+} ($S = 3/2$) zwei magnetische Ionen im System vorliegen. Um Untersuchungen mittels Mößbauer-Spektroskopie zu ermöglichen, wurde ein Einkristall mit dem Isotop ^{57}Fe hergestellt, der in den Magnetisierungsmessungen die gleichen Eigenschaften aufweist. Aus dem Vergleich von XRD- und Mößbauer-Daten hat sich gezeigt, dass die Fe^{3+} in $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ hauptsächlich die Gitterplätze in den Zwischenschichten (82 %) besetzt und nur zu einem geringen Anteil die Kagome-Schichten (6 %) [139]. Aus der Messung der Magnetisierung bei hohen Temperaturen (900 K - 1000 K) wurde eine Curie-Weiss-Temperatur von $\theta_{CW} \approx -2000$ K bestimmt, was die starke antiferromagnetische Kopplung verdeutlicht. Es konnte mit Neutronenstreuung keine langreichweitige magnetische Ordnung bis zu einer Temperatur von $T_{min} = 1,2$ K gefunden werden. Die diffusen breiten Peaks erinnern an die zweidimensionale Kopplung in $\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$, zeigen hier aber Anzeichen für einen Beitrag in die dritte Raumrichtung. In der Suszeptibilität $\chi(T)$ zeigen sich zwei magnetische Übergänge bei $T_{f1} = 590$ K und $T_{f2} = 50$ K. Unterhalb von T_{f1} stellt sich ein schwach ferromagnetischer Zustand ein, was sich in einer Anisotropie in χ und einer Hysterese in $M(H)$ für $H \parallel c$ zeigt. Unterhalb von T_{f2} zeigt sich eine Aufspaltung im Verhalten von $\chi(T)$ für Messungen mit (FC) und ohne (ZFC) externes Magnetfeld H . Die Mößbauer-Messungen machen es möglich, die beiden magnetischen Übergänge den Untergittern zuzuordnen: $T_{f1} = 590$ K für die Kagome-Schichten, $T_{f2} = 50$ K für die Plätze in den Zwischenschichten. Für die beiden Plätze werden unterschiedlich starke Hyperfeinfelder beobachtet, die sich unterhalb der jeweiligen Übergangstemperatur ausbilden. Ein so großer Unterschied zwischen den Übergangstemperaturen der Untergitter ist ungewöhnlich und wird als Resultat der starken magnetischen Frustration interpretiert. Während sich die Spins in den Kagome-Schichten koppeln, bleibt das System in den Zwischenschichten paramagnetisch, um die Frustration zu minimieren. Das schwach ferromagnetische Verhalten, das unterhalb von T_{f1} auftritt, wird den Kagome-Schichten zugeschrieben. Als Ursache für die Anisotropie in $\chi(T)$ werden Dzyaloshinsky-Moriya-Wechselwirkungen vorgeschlagen. Für die Hysterese in $M(H)$ wird eine leicht verkippte Ausrichtung der antiferromagnetisch gekoppelten Momente („spin-canting“) in Betracht gezogen. Das Aufspalten der FC- und ZFC-Kurven $\chi(T)$ unterhalb von $T_{f2} = 50$ K steht offensichtlich mit der Ausbildung des Hyperfeinfeldes an den Zwischenschichtplätzen in Zusammenhang. Es wird als Einfrieren der Spins interpretiert, da hier auf der Zeitskala der Mößbauer-Spektroskopie (≈ 1 MHz) keine magnetischen Fluktuationen mehr auftreten. Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der Neutronenstreuung

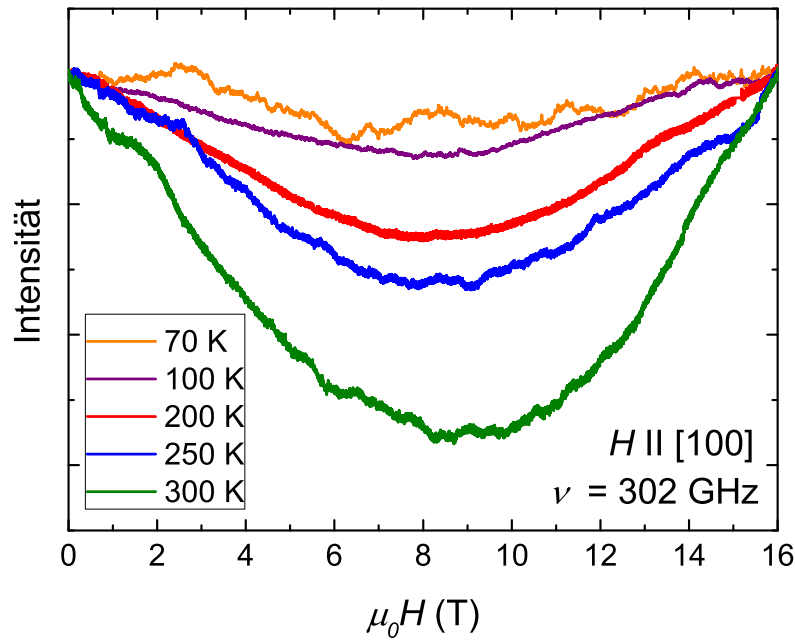


Abbildung 7.3.2: HF-ESR an YBaCo₃AlO₇: Temperaturabhängige Serie von Spektren, gemessen für $H \parallel [100]$ -Achsen bei einer Frequenz von $\nu = 302$ GHz. Die Spektren sind auf die Intensität bei $H = 0$ normiert.

und Monte-Carlo-Simulationen auf Grundlage eines Heisenberg-Hamiltonian (Kopplung nur zwischen nächsten Nachbarn) zeigt, dass mit $J_{out}/J_{in} \approx 0,5$ eine gute Übereinstimmung erzielt werden kann. Wie oben beschrieben, wird für YBaCo₄O₇ $J_{out} \approx J_{in}$ beobachtet [92]. Somit konnte gezeigt werden, dass sich durch die Substitution mit Fe-Ionen die Kopplung zwischen den Kagome-Schichten verringern lässt.

7.3.2 Magnetische Resonanz an YBaCo₃AlO₇

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen YBaCo₃AlO₇-Einkristalle [140] wurden mittels HF-ESR-Spektroskopie untersucht. Das externe Magnetfeld wurde dabei entlang der kristallographischen [100]-Achse angelegt, d. h. parallel zu den Kagome-Schichten. Eine Reihe von Spektren bei verschiedenen Temperaturen ist in Abb. 7.3.2 dargestellt. Es wurde stets nur eine Resonanzlinie beobachtet, die bereits bei Raumtemperatur so breit ist, dass sie den gesamten verfügbaren Feldbereich einnimmt. Somit ist unklar, ob die komplette Linie beobachtet werden konnte, weshalb ein Fit der Kurven und eine Bestimmung der Linienbreite nicht sinnvoll ist. Mit sinkender Temperatur nimmt die beobachtete Intensität der Resonanzlinie ab, sodass sie unterhalb von $T = 100$ K nur noch schwer auszumachen

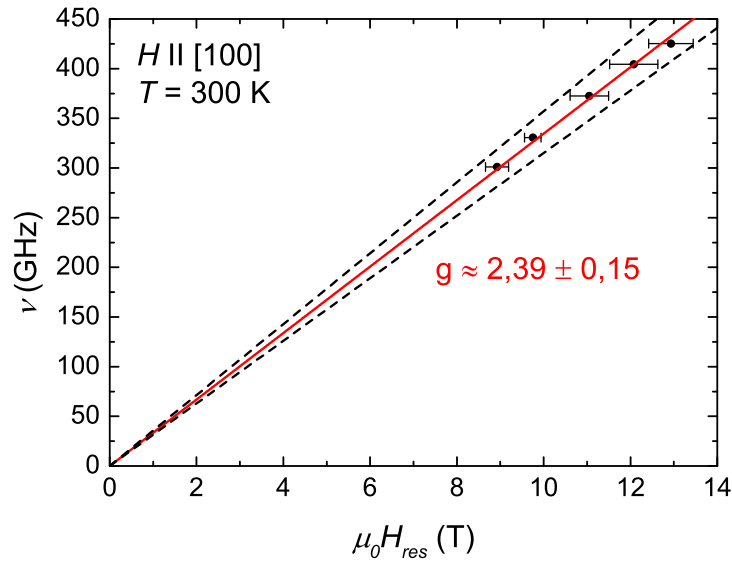


Abbildung 7.3.3: HF-ESR an $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$: Resonanzfeld-Frequenz-Abhängigkeit $\nu(H_{res})$ bei $T = 300 \text{ K}$. Es wurden Messungen mit H entlang der [100]-Achse durchgeführt. Die rote durchgezogene Linie repräsentiert den linearen Fit aller Punkte, aus dessen Anstieg g bestimmt wurde. Die gestrichelten Linien entsprechen den Fehlergrenzen, wie sie aus den Fehlerbalken der Messpunkte abgeschätzt wurden.

ist. Es wird angenommen, dass die Intensitätsabnahme mit einer Verbreiterung der Linie über den zugänglichen Feldbereich hinaus zusammenhängt. Eine Abnahme der Anzahl der resonant angeregten Co-Spins erscheint hingegen unwahrscheinlich.

Bei $T = 300 \text{ K}$ wurden Messungen bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt. Die extreme Breite der Resonanzlinie erschwert die Bestimmung der Position. Um die Unsicherheit zu verringern, wurden für jede Frequenz die Resonanzfelder H_{res} von vier Spektren gemittelt. Die Abhängigkeit $\nu(H_{res})$ ist in Abb. 7.3.3 dargestellt. Es zeigt sich ein lineares Verhalten, wie es für den paramagnetischen Zustand zu erwarten ist. Der ermittelte g-Faktor $g \approx 2,39 \pm 0,15$ lässt sich den Co^{2+} -Ionen mit ihrer tetraedrischen Koordination zuordnen [5]. Die Fehlerbalken der Messpunkte ergeben sich aus der Standardabweichung der vier gemittelten Werte und dienen zur Abschätzung des Maximalfehlers ($\Delta g = \pm 0,15$), wie durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Neben der HF-ESR- wurden auch ^{27}Al -NMR-Messungen (Kernspin $I = 5/2$, Quadrupolmoment $Q = 0,149 \text{ barns}$, gyromagnetisches Verhältnis $\gamma = 11,094 \text{ MHz/T}$) an dem $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ -Einkristall durchgeführt. Die verwendete Frequenz betrug $\nu = 85,42 \text{ MHz}$ und das externe Magnetfeld H war parallel zur kristallographischen [001]-Richtung. Für die Untersuchungen wurde ein gepulstes NMR-Festkörperspektrometer von Tecmag mit

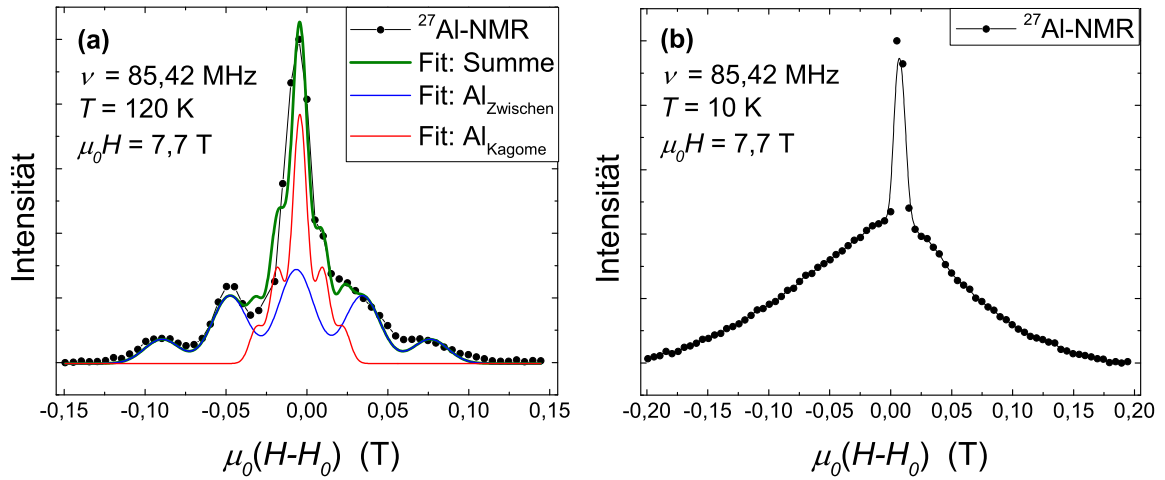


Abbildung 7.3.4: ^{27}Al -NMR-Spektren an $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$: Es wurde mit einer Frequenz von $\nu = 85,42$ MHz und einem externen Magnetfeld H parallel zur $[001]$ -Achse gemessen. Die Messwerte sind durch schwarze Punkte dargestellt. (a) $T = 120$ K: Der Fit (grün) besteht aus den Anteilen der Al-Ionen in den Zwischenebenen ($\text{Al}_{\text{Zwischen}}$: blau) und den Kagome-Schichten ($\text{Al}_{\text{Kagome}}$: rot) (b) $T = 10$ K.

einem supraleitenden Magneten von Magnex Scientific ($\mu_0 H_{\text{max}} = 9,2$ T) verwendet. Für jeden Feldschritt wurde nach einer Hahn-Echo-Pulsfolge das integrierte Echosignal gemessen. In Abb. 7.3.4 sind zwei typische Spektren für $T = 120$ K und $T = 10$ K dargestellt. Für $T = 120$ K sind mehrere Satelliten vorhanden, welche aus der Quadrupolaufspaltung resultieren. Analog zu dem in Kapitel 7.2.3 beschriebenen Vorgehen kann auch hier das Spektrum durch die Summe aus zwei Signalen für Al-Kerne auf verschiedenen Gitterplätzen angepasst werden (siehe Abb. 7.3.4 (a) grüne Fitkurve). Es ist naheliegend, die beiden Signale den Plätzen in den Kagome-Schichten und Zwischenschichten zuzuordnen (Co1 und Co2 in Abb. 7.3.1), die beide eine tetraedrische Koordination besitzen. In den Zwischenschichten sind die Tetraeder nur leicht in c -Richtung verzerrt, in den Kagome-Schichten besitzen sie eine stärkere Asymmetrie in zwei Raumrichtungen. Diese Asymmetrie wirkt sich auf den EFG-Tensor und somit auf die Quadrupolaufspaltung aus, in der sie durch den Asymmetrieparameter η berücksichtigt werden kann. Somit kann man das in der Anpassung asymmetrische Signal ($\eta = 0,6$) in Rot den Kagome-Plätzen zuordnen. Für das zweite Signal in Blau ist $\eta = 0$, wodurch es sich den Plätzen in den Zwischenschichten zuordnen lässt. H ist parallel zur c -Achse, was für die Zwischengitterplätze der Symmetrieachse des EFG-Tensors entspricht.

Die integrierte Intensität der beiden Signale ist in der Anpassung gleich und wurde für alle Temperaturen konstant gehalten. Das Verhältnis 50:50 ist im Einklang mit der Besetzung

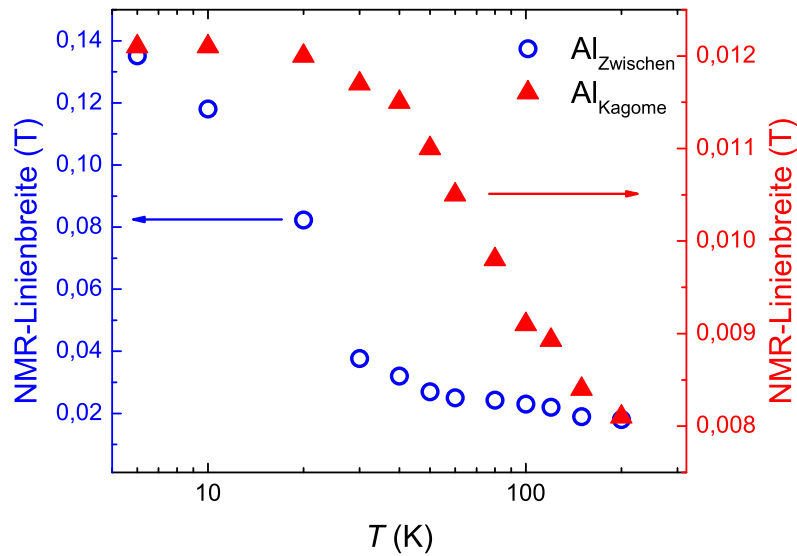


Abbildung 7.3.5: ^{27}Al -NMR an $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$: Linienbreiten der beiden Anteile, der Al-Ionen in den Zwischenebenen ($\text{Al}_{\text{Zwischen}}$: blau) und den Kagome-Schichten ($\text{Al}_{\text{Kagome}}$: rot). Es wurde mit einer Frequenz von $\nu = 85,42$ MHz und einem externen Magnetfeld H parallel zur $[001]$ -Achse gemessen.

der beiden Gitterplätze, wie sie mit XRD bestimmt wurde (Zwischenschichten:Kagome-Schichten = 44:56 [140]). Für $T = 10$ K zeigt sich in Abb. 7.3.4 (b) eine deutliche Verbreiterung der Linien, wodurch keine Quadrupolaufspaltung mehr sichtbar ist. Wie schon für $T = 120$ K existiert eine schmalere Linie, die den Kagome-Plätzen zugeordnet wurde, und eine breite Linie, welche zu den Zwischenschichtplätzen gehört. Die Verbreiterung der Linien ist auf eine inhomogene Verteilung von internen Feldern zurückzuführen. Die Temperaturabhängigkeit der beiden Linienbreiten ist in Abb. 7.3.5 dargestellt. Für die Kagome-Plätze (rot) zeigt sich eine starke Zunahme der Linienbreite bereits oberhalb von $T \approx 100$ K, für $T \leq 20$ K ist sie annähernd konstant. Im Gegensatz dazu zeigt das Signal der Zwischenschichtplätze erst in der Nähe von $T_f = 17$ K ($T \lesssim 20$ K) einen starken Anstieg der Linienbreite, der bis zur tiefsten gemessenen Temperatur ($T = 5$ K) anhält. In der Messung der $1/T_1$ -Relaxationsrate (hier nicht gezeigt) werden ebenfalls zwei Beiträge beobachtet, ein langsam und ein schnell relaxierender Anteil. Beide Relaxationsraten zeigen ein scharfes Maximum bei $T \approx 20$ K, was im Einklang mit dem von Valldor u. a. [140] beobachteten Übergang ($T_f = 17$ K) zu einem Spinglaszustand ist.

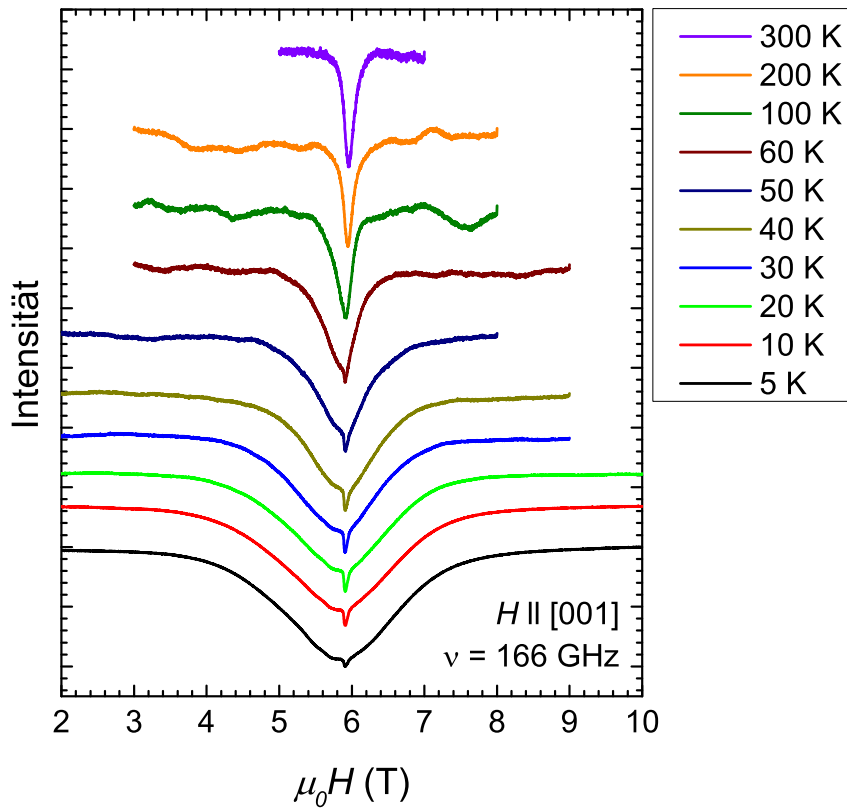


Abbildung 7.3.6: HF-ESR an $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$: Temperaturabhängige Serie von Spektren, gemessen für $H \parallel [001]$ -Achse bei einer Frequenz von $\nu = 166$ GHz. Die Spektren sind auf ihr Minimum normiert und vertikal verschoben.

7.3.3 HF-Elektronenspinresonanz an $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$

In diesem Kapitel werden die HF-ESR-Untersuchungen vorgestellt, die an einem von Vall-dor u. a. [139] hergestellten $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ -Einkristall durchgeführt wurden. Dessen Eigenschaften wurden in Abschnitt 7.3.1 beschrieben. Eine Reihe von typischen Spektren ist in Abb. 7.3.6 zu sehen. Es wurden zwei Signale unterschiedlicher Intensität beobachtet. Die dominante Resonanzlinie zeigt eine deutliche Verbreiterung zu tiefen Temperaturen und lässt sich den Fe^{3+} -Ionen zuordnen (siehe unten). Besonders für tiefe Temperaturen ist eine zweite schwache, aber scharfe Linie zu erkennen, für hohe Temperaturen überlagert sie sich wahrscheinlich mit der ersten Linie. Es wird angenommen, dass die zweite Resonanzlinie zu einer paramagnetischen Verunreinigung gehört, da sie einen g-Faktor von $g \approx 2$ besitzt und keine Änderung mit der Temperatur aufweist. Im Folgenden wird nur die dominante Resonanzlinie diskutiert.

Neben der später diskutierten Temperaturabhängigkeit wurden frequenzabhängige Messungen für $T = 300$ K und $T = 5$ K mit einem Magnetfeld H parallel zur kristallographi-

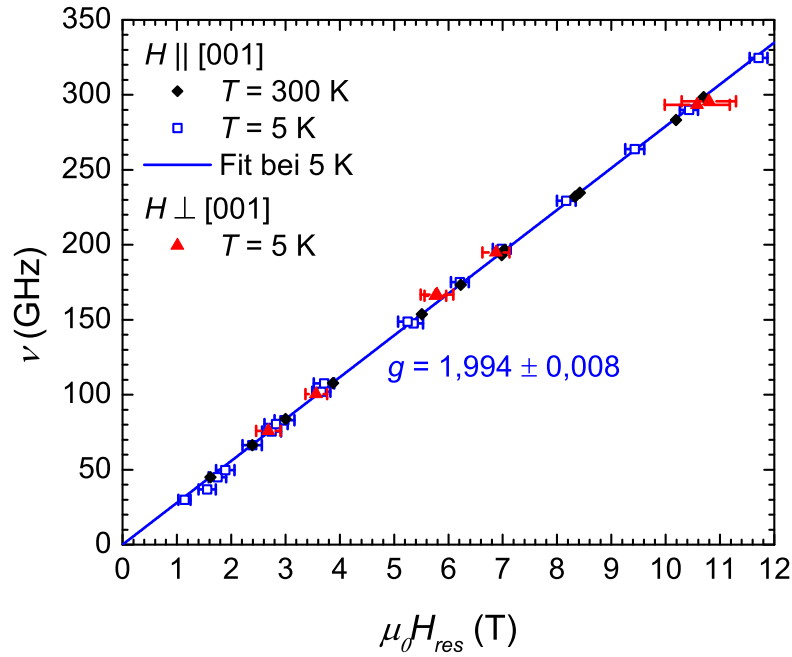


Abbildung 7.3.7: HF-ESR an $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$: Resonanzfeld-Frequenz-Abhängigkeit $\nu(H_{\text{res}})$. Bei $T = 5\text{ K}$ wurden Messungen parallel und senkrecht zur $[001]$ -Orientierungen durchgeführt, die durch offene bzw. gefüllte Symbole dargestellt sind. Die blaue Linie repräsentiert den linearen Fit für $T = 5\text{ K}$ und $H \parallel [001]$ -Achse mit $g = 1,994 \pm 0,008$. Für $T = 300\text{ K}$ sind die Fehlerbalken kleiner als die Symbole und werden daher nicht gezeigt.

schen $[001]$ -Achse aufgenommen. Außerdem wurde bei $T = 5\text{ K}$ auch in der Orientierung senkrecht zur $[001]$ -Achse gemessen, dabei lag das externe Feld innerhalb der Kagome-Ebene parallel zur $[1\bar{2}0]$ -Achse. In allen drei Fällen zeigt sich in der Resonanzfeld-Frequenz-Abhängigkeit $\nu(H_{\text{res}})$ ein lineares Verhalten, wie in Abb. 7.3.7 dargestellt. Die meisten Messungen wurden für $T = 5\text{ K}$ und $H \parallel [001]$ durchgeführt, der ermittelte g-Faktor beträgt $g = 1,994 \pm 0,008$, wobei der Fehler aus dem Fit resultiert. Dieser Wert lässt sich den Fe-Ionen mit ihrer tetraedrischen Koordination zuordnen, da er nahe dem Wert eines freien Elektrons ($g = 2,0023$) liegt, den man in erster Näherung für Fe^{3+} mit $3d^5$ -Konfiguration ($S = 5/2$, $L = 0$) erwarten würde. Die Abweichung kann durch die Beimischung von angeregten Zuständen hervorgerufen werden [5]. Für $T = 300\text{ K}$ ergibt sich im Rahmen der Messgenauigkeit derselbe Wert mit $g = 1,990 \pm 0,001$. Dasselbe gilt für die Orientierung $H \perp [001]$, für die bei $T = 5\text{ K}$ $g = 1,996 \pm 0,015$ festgestellt wurde. Das isotrope Verhalten ist für ein Ion ohne orbitales Moment zu erwarten ($L = 0$), das sich zusätzlich noch in einer fast regelmäßigen tetraedrischen Koordination befindet.

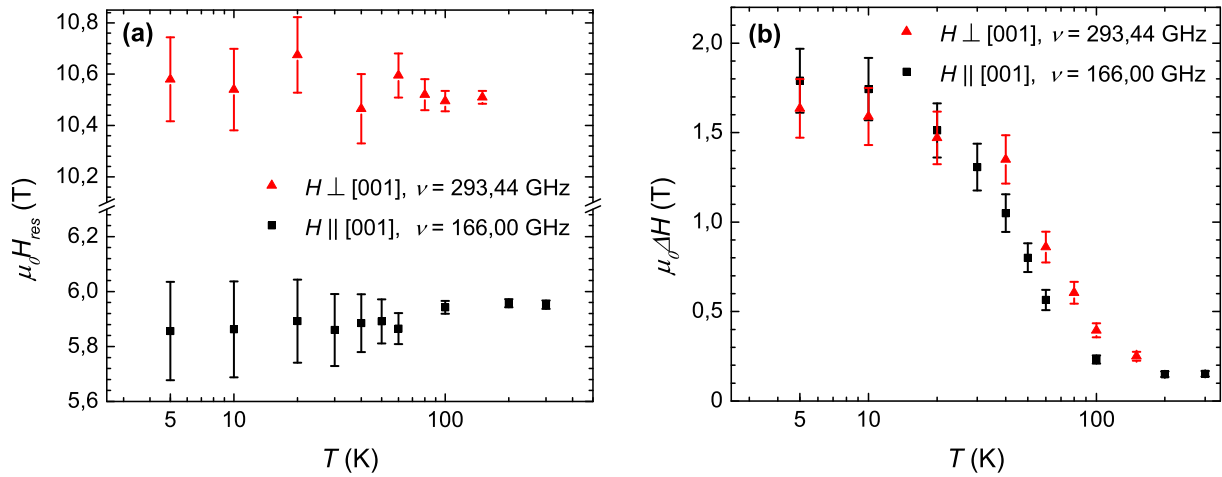


Abbildung 7.3.8: HF-ESR an YBaCo₃FeO₇: Temperaturabhängigkeit (a) des Resonanzfeldes H_{res} und (b) der Linienbreite ΔH . Die Messungen wurden mit dem externen Magnetfeld H senkrecht ($\nu = 293,44$ GHz) und parallel ($\nu = 166$ GHz) zur [001]-Achse durchgeführt.

Ähnlich wie beim Vergleich der Frequenzabhängigkeiten bei $T = 5$ K und $T = 300$ K ist auch in der Temperaturabhängigkeit des Resonanzfeldes $H_{res}(T)$ in Abb. 7.3.8 (a) innerhalb der Messgenauigkeit keine Verschiebung feststellbar. Gezeigt sind die Messwerte für beide Orientierungen, die bei verschiedenen Frequenzen gemessen wurden und daher in unterschiedlichen Feldbereichen liegen. Für die Linienbreite wird in Abb. 7.3.8 (b) ein klares Anwachsen mit sinkender Temperatur beobachtet. Für $H \parallel [001]$ setzt die Verbreiterung unterhalb von $T = 60$ K ein, was in etwa der Übergangstemperatur T_{f2} entspricht. Damit ist klar, dass das beobachtete Signal zu den Fe³⁺-Ionen auf den Zwischenschichtenplätzen gehört. Die Verbreiterung der ESR-Linie geht einher mit der Entwicklung des Hyperfeinfeldes, wie es mit der Mößbauer-Spektroskopie beobachtet wurde [139]. Die damit verbundene Verlangsamung der Spinfluktuationen, das Einfrieren der Spins, führt zu einer steigenden Anzahl quasistatischer Momente. Deren Richtung ist nicht geordnet, sondern zufällig verteilt, was in einer inhomogenen Verbreiterung der ESR-Linie resultiert. Dieser Effekt wird bei einer etwas höheren Temperatur als T_{f2} beobachtet, was zwei Ursachen haben kann. Einerseits ist die charakteristische Zeitskala in der Elektronenspinresonanz ($\approx 10^{-12} - 10^{-11}$ s) kürzer als bei der Mößbauer-Spektroskopie ($\approx 10^{-6}$ s), die Verlangsamung somit eher sichtbar. Andererseits wird in der ESR ein zusätzliches externes Feld angelegt, das die Spindynamik zusätzlich verlangsamen kann. Letzteres zeigt sich auch in der Messung mit $H \perp [001]$ bei $\nu = 293$ GHz, was einem Faktor von 1,8 in der Stärke des externen Feldes entspricht. Die Verbreiterung der ESR-Linie tritt hier bereits bei $T \approx 100$ K ein.

7.3.4 Diskussion

Die durchgeführten HF-ESR- und NMR-Untersuchungen bestätigen für den vorliegenden $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ -Einkristall das Bild der inhomogenen Verteilung der internen Magnetfelder, wie sie für das Spinglasverhalten charakteristisch ist. Die beobachtete ESR-Linie lässt sich den Co^{2+} -Ionen zuordnen, die sich im paramagnetischen Zustand befinden (Abb. 7.3.3). Das Signal besitzt eine extreme Breite, die den gesamten verfügbaren Messbereich ausfüllt ($\mu_0 H_{\text{max}} = 16 \text{ T}$). Die Ursache liegt in einer sehr inhomogenen Verteilung der internen Magnetfelder. Es wird angenommen, dass es mit sinkender Temperatur zu einer weiteren Verbreiterung der Resonanzlinie kommt. Dieses Verhalten ist sehr ähnlich zu dem in Kapitel 7.2 beschriebenen System CoAl_2O_4 , für das ebenfalls eine starke Verbreiterung im Bereich $T \lesssim |\theta_{\text{CW}}|$ und somit bereits weit oberhalb der Übergangstemperatur $T^* = 8 \text{ K}$ beobachtet wurde. Der Vergleich zeigt, dass sich $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ ($\theta_{\text{CW}} \approx -500 \text{ K}$, $T_f \approx 17 \text{ K}$ [140]) bei den untersuchten Temperaturen bereits im Regime der inhomogen verbreiterten Linie $T_f \lesssim T \lesssim |\theta_{\text{CW}}|$ befindet. Die größere magnetische Frustration $f \approx 28$ in $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ (CoAl_2O_4 : $f \approx 10$) führt somit offensichtlich zu einer stärkeren Verbreiterung, die bei höheren Temperaturen einsetzt. Ausgelöst wird dieses Verhalten in $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ durch die geometrische Frustration in Kombination mit der Unordnung, die durch die zufällige Besetzung der Gitterplätze mit nicht magnetischen Al^{3+} -Ionen entsteht. Bestätigt wird dieses Bild durch die Ergebnisse der ^{27}Al -NMR. Auch hier wird eine inhomogene Verbreiterung der Linie beobachtet, die für die Kagome-Plätze bereits oberhalb von $T \approx 100 \text{ K}$ einsetzt. Ausgelöst wird sie in beiden Fällen (ESR und NMR) durch interne Magnetfelder, deren Ausrichtung mit fallender Temperatur statischer und gleichzeitig zufälliger wird. Eine breite Verteilung von internen Feldern ist ein Indiz für einen Übergang zu einem Spinglasverhalten. Die charakteristische Zeitskala ist in der ESR ($\approx 10^{-11} - 10^{-12} \text{ s}$) kürzer als in der NMR ($\approx 10^{-8} \text{ s}$). Die Verlangsamung der Fluktuationen hin zu einem statischen Verhalten lässt sich somit eher, d. h. bei höheren Temperaturen, beobachten. Interessanterweise kann man in der NMR ein unterschiedliches Verhalten der beiden Gitterplätze erkennen. Die Kagome-Plätze zeigen die Verbreiterung bereits bei höheren Temperaturen, die Zwischenschichtplätze erst in der Nähe von T_f . In der HF-ESR kann man nicht zwischen den beiden Plätzen unterscheiden, da das Signal extrem breit ist und man einen sehr ähnlichen g-Faktor erwartet.

In den HF-ESR-Messungen an dem $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ -Einkristall wurde ein Resonanzsignal beobachtet, das den Fe^{3+} -Ionen auf den Zwischenschichtplätzen zugeordnet werden konnte. Neben diesem Signal könnte man drei weitere erwarten: Fe^{3+} und Co^{2+} in den Kagome-Schichten und Co^{2+} in den Zwischenschichten. Wie in Kapitel 7.3.1 beschrieben, zeigen die Momente in den Kagome-Schichten eine kurzreichweitige Ordnung mit einem Über-

gang bei $T_{f1} = 590$ K, was weit oberhalb der hier untersuchten Temperaturen liegt. Mit den Erfahrungen, die für CoAl_2O_4 und $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ gemacht wurden, kann man daher annehmen, dass die Resonanzlinie der Momente in den Kagome-Schichten schlicht zu breit ist, um in dem verfügbaren Feldbereich beobachtet werden zu können. Es wurde auch kein Resonanzsignal der Co^{2+} -Ionen in den Zwischenschichten beobachtet, was vermutlich an dem geringen Anteil ($\approx 18\%$) und der damit verbundenen geringen Intensität liegt. Für die Fe^{3+} -Ionen auf den Zwischenschichtplätzen wurde stets ein lineares Verhalten in $\nu(H_{res})$ mit einem g-Faktor $g = 1,994$ beobachtet. Für $T = 300$ K zeugt das von einem paramagnetischen Verhalten. Es belegt weiterhin, dass die Spins auch für tiefe Temperaturen keine Ordnung erfahren. Die Ausbildung der mit Mößbauer-Spektroskopie beobachteten Hyperfeinfelder führt zu einem Einfrieren der Spins, deren Orientierung statistisch verteilt ist. Im Mittel kommt es dadurch nicht zu einer Verschiebung der Resonanzposition, sondern nur zu einer inhomogenen Verbreiterung der Resonanzlinie. Das zeigt sich auch in dem isotropen Verhalten des g-Faktors, der parallel und senkrecht zu den Kagome-Schichten bestimmt wurde. Im Gegensatz zu YBaCo_4O_7 zeigt sich keine bevorzugte Orientierung der Hyperfeinfelder parallel zu den Schichtebenen [59], da die Kopplung senkrecht zu den Kagome-Schichten reduziert ist ($J_{out} \approx 0,5J_{in}$ [139]). Somit liefern die ESR-Untersuchungen ein weiteres Indiz für die effektive Entkopplung der Fe-Spins auf den Zwischenschichtplätzen von den Kagome-Schichten in $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$. Im Vergleich zu $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ ist die Gitterplatzunordnung geringer und die magnetische Kopplung stärker ($\theta_{CW} \approx -2000$ K), sodass es nicht zu einem dominanten Spinglasverhalten kommt.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von niederdimensionalen und frustrierten magnetischen Systemen untersucht. Dabei zeigt sich die Stärke der Elektronenspinresonanz als Untersuchungsmethode, mit der die magnetischen Eigenschaften und Wechselwirkungen charakterisiert wurden.

Für die eindimensionalen Spinketten in $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ ist es durch eingehende Untersuchung der Winkelabhängigkeiten von g und ΔH gelungen, ein Modell für die Ausrichtung der Anisotropieachse zu entwickeln. Diese steht senkrecht zu der Ebene, die durch die Cu-Ketten und die den Austausch vermittelnden Br-Ionen aufgespannt wird. Da die Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ zwei nicht äquivalente Ketten mit unterschiedlicher Ausrichtung besitzt, existieren zwei Anisotropieachsen im System. Zusätzlich zum g -Tensor konnten durch Magnetisierungsmessungen das Austauschintegral J und dessen Anisotropie δ bestimmt werden. Wie man an den beobachteten Linienbreiten erkennt, zeigt $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$ im Vergleich zum verwandten System $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ eine deutlich stärkere Anisotropie mit $\delta \approx 0,05$. In detaillierten HF-ESR-Messungen wurde eine geringe Verschiebung des Resonanzfeldes mit dem externen Magnetfeld bei tiefen Temperaturen beobachtet, was für den Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen von Brockmann u. a. [27] genutzt werden kann. Die experimentellen Erkenntnisse, insbesondere die Bestimmung der Ausrichtung der Anisotropieachse, liefern neue Informationen zur Anpassung des theoretischen Modells [27] an das System $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Br}_2$, um auch einen quantitativen Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu ermöglichen. Es konnte gezeigt werden, dass $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ ein vielversprechendes System ist, um in weiterführenden experimentellen Arbeiten die Austauschwechselwirkung (über J und δ) gezielt variieren zu können.

Des Weiteren wurde eine kombinierte Studie aus STM- und ESR-Untersuchungen an dem zweidimensionalen System Graphen in Kapitel 5 vorgestellt. Es wurden Defekte durch den Beschuss mit Ar-Ionen in einer kontrollierten Weise in monolagigem Graphen hergestellt. Durch die Charakterisierung der lokalen elektronischen Eigenschaften mit STM- und STS-Messungen wurde gezeigt, dass es sich um einzelne fehlende Atome handelt [71]. Das Resonanzsignal, der an den induzierten Fehlstellen lokalisierten magnetischen Momenten, zeigt nahezu keine Anisotropie. Mit ESR wurden auch die Gesamtanzahl der lokalisierten

Spins und die daraus resultierende Spindichte bestimmt, welche in der Größenordnung $\rho^{Spin} \approx 1/\text{nm}^2$ lag. Von besonderer Bedeutung ist die Bestimmung der Curie-Weiss-Temperatur $\theta_{CW} \approx -10\text{ K}$, mit welcher auch das Austauschintegral J ermittelt wurde. Das negative Vorzeichen von θ_{CW} ist ein Beleg für eine dominant antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den lokalisierten Momenten. Die Ergebnisse bestätigen damit theoretische Vorhersagen von Yazyev [151] und schließen eine ferromagnetische Ordnung bei tieferen Temperaturen aus.

Die Charakterisierung der magnetischen Wechselwirkungen zwischen lokalisierten Momenten stand auch für den mit Mn dotierten topologischen Isolator Bi_2Te_3 im Vordergrund. Unterstützt wurden die ESR-Untersuchungen durch Messungen der Magnetisierung, in denen ein ferromagnetischer Phasenübergang bei $T_C \approx 12\text{ K}$ beobachtet wurde. Mit elektrischen Hall-Messungen wurde die Ladungsträgerkonzentration bestimmt, bei den mobilen Ladungsträgern handelt es sich um Löcher. Anhand des für die ESR-Linienbreite beobachteten Korringa-Verhaltens zeigt sich, dass die lokalisierten Mn-Spins an die leitenden Bänder gekoppelt sind. Die ferromagnetische Ordnung unterhalb von T_C wird folglich über Löcher per RKKY-Wechselwirkung vermittelt, womit die theoretischen Vorhersagen von Li u. a. [86] sowie Vergniory u. a. [142] bestätigt werden konnten. Es wurden kurzreichweitige magnetische Korrelationen in einem ausgedehnten Temperaturbereich bis $T \approx 40\text{ K}$ beobachtet, was weit oberhalb der Ordnungstemperatur liegt. Es zeigen sich Hinweise, dass die kurzreichweitigen Korrelationen einen zweidimensionalen Charakter besitzen, was auf die Schichtstruktur des Kristallgitters zurückgeführt wurde.

Ausgedehnte Temperaturbereiche mit kurzreichweitigen Korrelationen wurden ebenfalls für die vorgestellten magnetisch frustrierten Materialien beobachtet. In Kapitel 7.2 wurde CoAl_2O_4 behandelt, in dem moderate Unordnung zu einem Verschwinden der Phasengrenze zwischen Néel-Ordnung und einer Spinflüssigkeit mit spiralförmigen Korrelationen führt. Es wurde eine kombinierte Studie aus HF-ESR, NMR und μSR vorgestellt [64]. Dabei beobachtet man in einem breiten Spinflüssigkeitsregime ($T^* \lesssim T \lesssim 100\text{ K}$) ein kontinuierliches Anwachsen der Spinkorrelationen und eine Verlangsamung der Spindynamik. Unterhalb von $T^* = 8\text{ K}$ zeigen die Spins ein quasistatisches Verhalten mit einer sehr inhomogenen Verteilung der internen Felder. Dies weist auf eine kurzreichweitige Ordnung mit einer komplizierten Spinstruktur hin.

In den in Kapitel 7.3 behandelten Swedenborgiten ist man bestrebt, die Spinstruktur durch Substitution zu modifizieren und so z. B. die Kagome-Schichten zu entkoppeln, wodurch ein zweidimensionales frustriertes System entstehen würde. In $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ führt die eher zufällige Substitution von Co durch Al zu einer starken Unordnung im System und einem Übergang zu einem Spinglasverhalten bei $T_f = 17\text{ K}$. In den vorgestellten HF-ESR- und

NMR-Untersuchungen wurde eine starke inhomogene Verbreiterung bereits weit oberhalb von T_f beobachtet, die im Vergleich zu CoAl_2O_4 bei höheren Temperaturen einsetzt, da die Frustration in $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ größer ist. Im Fall von $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ ist die Unordnung geringer, da die Fe-Ionen großteils die Zwischenschichten besetzen. Um die Frustration zu minimieren, bleiben die Fe-Spins in einem weiten Temperaturbereich paramagnetisch und lassen sich daher mit HF-ESR untersuchen. Man beobachtet ein Einfrieren der Fe-Spins mit einer statistischen Orientierung bei $T_{f2} \approx 50 \text{ K}$. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Fe-Spins auch bei tiefen Temperaturen keine magnetische Ordnung besitzen. Die ESR-Untersuchungen belegen damit die effektive Entkopplung der Fe-Spins von den Kagome-Schichten.

Literaturverzeichnis

- [1] Hersteller: *2-DTech Limited*. Core Technology Facility, 46 Grafton Street, Manchester M13 9NT, UK,
- [2] PNA Manual: <http://na.support.keysight.com/pna/help/latest/help.htm>
- [3] Bedienungsanleitung: *Millimeter-Submillimeter Wave Quasioptical Spectrometer*. 2004
- [4] ABANIN, D. A.; PESIN, D. A.: Ordering of Magnetic Impurities and Tunable Electronic Properties of Topological Insulators. In: *Physical Review Letters* 106 (2011), März, Nr. 13, S. 136802
- [5] ABRAGAM, A.; BLEANEY, B.: *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon Press, Oxford, 1970
- [6] AJIRO, Y.; MATSUKAWAM, S.; YAMADA, T.; HASEDA, T.: Temperature Dependence of the ESR Line Width in One-Dimensional S=1/2 Antiferromagnet CuCl₂·2NC₅H₅. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 39 (1975), Nr. 1, 259-260
- [7] ALFONSOV, A.: *High-field electron spin resonance study of electronic inhomogeneities in correlated transition metal compounds*, Technische Universität Dresden, Diss., 2011
- [8] ANDERSON, P. W.; WEISS, P. R.: Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance. In: *Reviews of Modern Physics* 25 (1953), Nr. 1, S. 269–276
- [9] ANTON, R.; WIEGNER, T.; NAUMANN, W.; LIEBMANN, M.; KLEIN, C.; BRADLEY, C.: Design and performance of a versatile, cost-effective microwave electron cyclotron resonance plasma source for surface and thin film processing. In: *Review of Scientific Instruments* 71 (2000), Februar, Nr. 2, S. 1177–1180
- [10] AUGUSTYNIAK-JABLOKOW, M. A.; TADYSZAK, K.; MACKOWIAK, M.; LIJEWSKI, S.: ESR study of spin relaxation in graphene. In: *Chemical Physics Letters* 557 (2013), Februar, S. 118–122

- [11] AUGUSTYNIAK-JABLOKOW, M. A.; TADYSZAK, K.; MACKOWIAK, M.; YABLOKOV, Y. V.: EPR evidence of antiferromagnetic ordering in single-layer graphene. In: *Physica Status Solidi: Rapid Research Letters* 5 (2011), August, Nr. 8, S. 271–273
- [12] BALENTS, L.: Spin liquids in frustrated magnets. In: *Nature* 464 (2010), März, Nr. 7286, S. 199–208
- [13] BANHART, F.; KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. V.: Structural Defects in Graphene. In: *ACS Nano* 5 (2011), Januar, Nr. 1, S. 26–41
- [14] BAO, L. H.; WANG, W. Y.; MEYER, N.; LIU, Y. W.; ZHANG, C.; WANG, K.; AI, P.; XIU, F. X.: Quantum Corrections Crossover and Ferromagnetism in Magnetic Topological Insulators. In: *Scientific Reports* 3 (2013), August, S. 2391
- [15] BARNES, S. E.: Theory of Electron-Spin Resonance of Magnetic Ions in Metals. In: *Advances in Physics* 30 (1981), Nr. 6
- [16] BARTKOWSKI, R.R.; HENNESSY, M. J.; MOROSIN, B.; RICHARDS, P. M.: Observation of One-dimensional ESR Line Shapes in Spin-1/2 Systems. In: *Solid State Communications* 11 (1972), Nr. 3, S. 405–408
- [17] BENNER, H.; BOUCHER, J. P.; DE JONGH, L. I. (Hrsg.): *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds*, Kapitel: *Spin Dynamics in the Paramagnetic Regime: NMR and EPR in Two-dimensional Magnets*. Kluwer Academic Publishers, 1990
- [18] BENNER, H.; BRODEHL, M.; SEITZ, H.; WIESE, J.: Influence of non-diagonal dynamic susceptibility on the EPR signal of Heisenberg magnets. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 16 (1983), Nr. 31, S. 6011–6030
- [19] BERA, A. K.; YUSUF, S. M.; BANERJEE, S.: Short-range magnetic ordering in the geometrically frustrated layered compound YBaCo₄O₇ with an extended Kagome structure. In: *Solid State Sciences* 16 (2013), Februar, S. 57–64
- [20] BERGMAN, D.; ALICEA, J.; GULL, E.; TREBST, S.; BALENTS, L.: Order-by-disorder and spiral spin-liquid in frustrated diamond-lattice antiferromagnets. In: *Nature Physics* 3 (2007), Juli, Nr. 7, S. 487–491
- [21] BERNIER, J. S.; LAWLER, M. J.; KIM, Y. B.: Quantum order by disorder in frustrated diamond lattice antiferromagnets. In: *Physical Review Letters* 101 (2008), Juli, Nr. 4, S. 047201

- [22] BLUNDELL, S.: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, New York, 2001
- [23] BONNER, J. C.; FISHER, M. E.: Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling. In: *Phys. Rev.* 135 (1964), A640-A658
- [24] BRAMWELL, S. T.; GINGRAS, M. J. P.: Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials. In: *Science* 294 (2001), November, Nr. 5546, S. 1495–1501
- [25] BREY, L.; FERTIG, H. A.; DAS SARMA, S.: Diluted Graphene Antiferromagnet. In: *Physical Review Letters* 99 (2007), September, Nr. 11, S. 116802
- [26] BROCKMANN, M.; GOHMANN, F.; KARBACH, M.; KLÜMPER, A.; WEISSE, A.: Theory of Microwave Absorption by the Spin-1/2 Heisenberg-Ising Magnet. In: *Physical Review Letters* 107 (2011), Juni, Nr. 1, S. 017202
- [27] BROCKMANN, M.; GOHMANN, F.; KARBACH, M.; KLÜMPER, A.; WEISSE, A.: Absorption of microwaves by the one-dimensional spin-1/2 Heisenberg-Ising magnet. In: *Physical Review B* 85 (2012), April, Nr. 13, S. 134438
- [28] CASARTELLI, M.; CASOLO, S.; TANTARDINI, G. F.; MARTINAZZO, R.: Spin coupling around a carbon atom vacancy in graphene. In: *Physical Review B* 88 (2013), November, Nr. 19, S. 195424
- [29] CHANG, C. Z.; ZHANG, J. S.; FENG, X.; SHEN, J.; ZHANG, Z. C.; GUO, M. H.; LI, K.; OU, Y. B.; WEI, P.; WANG, L. L.; JI, Z. Q.; FENG, Y.; JI, S. H.; CHEN, X.; JIA, J. F.; DAI, X.; FANG, Z.; ZHANG, S. C.; HE, K.; WANG, Y. Y.; LU, L.; MA, X. C.; XUE, Q. K.: Experimental Observation of the Quantum Anomalous Hall Effect in a Magnetic Topological Insulator. In: *Science* 340 (2013), April, Nr. 6129, S. 167–170
- [30] CHANG, C. Z.; ZHANG, J. S.; LIU, M. H.; ZHANG, Z. C.; FENG, X.; LI, K.; WANG, L. L.; CHEN, X.; DAI, X.; FANG, Z.; QI, X. L.; ZHANG, S. C.; WANG, Y. Y.; HE, K.; MA, X. C.; XUE, Q. K.: Thin Films of Magnetically Doped Topological Insulator with Carrier-Independent Long-Range Ferromagnetic Order. In: *Advanced Materials* 25 (2013), Februar, Nr. 7, S. 1065–1070
- [31] CHANG, T.; KAHN, A. H.: Stand. Ref. Mat. 2601. In: *NBS Spec. Pub.* 260-59 (1978)
- [32] CHANG, T. T.; FOSTER, D.; KAHN, A. H.: Intensity Standard for Electron Paramagnetic Resonance Using Chromium-Doped Corundum ($\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$). In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 83 (1978), Nr. 2, S. 133–164

- [33] CHAPLER, B. C.; POST, K. W.; RICHARDELLA, A. R.; LEE, J. S.; TAO, J.; SAMARTH, N.; BASOV, D. N.: Infrared electrodynamics and ferromagnetism in the topological semiconductors Bi_2Te_3 and Mn-doped Bi_2Te_3 . In: *Physical Review B* 89 (2014), Juni, Nr. 23, S. 235308
- [34] CHAPON, L. C.; RADAELLI, P. G.; ZHENG, H.; MITCHELL, J. F.: Competing magnetic interactions in the extended Kagome system YBaCo_4O_7 . In: *Physical Review B* 74 (2006), November, Nr. 17, S. 172401
- [35] CHECKELSKY, J. G.; YE, J. T.; ONOSE, Y.; IWASA, Y.; TOKURA, Y.: Dirac-fermion-mediated ferromagnetism in a topological insulator. In: *Nature Physics* 8 (2012), Oktober, Nr. 10, S. 729–733
- [36] CHEN, Y. L.; CHU, J. H.; ANALYTIS, J. G.; LIU, Z. K.; IGARASHI, K.; KUO, H. H.; QI, X. L.; MO, S. K.; MOORE, R. G.; LU, D. H.; HASHIMOTO, M.; SASAGAWA, T.; ZHANG, S. C.; FISHER, I. R.; HUSSAIN, Z.; SHEN, Z. X.: Massive Dirac Fermion on the Surface of a Magnetically Doped Topological Insulator. In: *Science* 329 (2010), August, Nr. 5992, S. 659–662
- [37] CHOI, J.; CHOI, S.; CHOI, J.; PARK, Y.; PARK, H. M.; LEE, H. W.; WOO, B. C.; CHO, S.: Magnetic properties of Mn-doped Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 . In: *Physica Status Solidi B: Basic Research* 241 (2004), Juni, Nr. 7, S. 1541–1544
- [38] CHOI, J.; LEE, H. W.; KIM, B. S.; CHOI, S.; CHOI, J.; SONG, J. H.; CHO, S. L.: Mn-doped V_2VI_3 semiconductors: Single crystal growth and magnetic properties. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Mai, Nr. 10, S. 10D324
- [39] CHOI, Y. H.; JO, N. H.; LEE, K. J.; YOON, J. B.; YOU, C. Y.; JUNG, M. H.: Transport and magnetic properties of Cr-, Fe-, Cu-doped topological insulators. In: *Journal of Applied Physics* 109 (2011), April, Nr. 7, S. 07E312
- [40] CIRIC, L.; SIENKIEWICZ, A.; NAFRADI, B.; MIONIC, M.; MAGREZ, A.; FORRO, L.: Towards electron spin resonance of mechanically exfoliated graphene. In: *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics* 246 (2009), Dezember, Nr. 11-12, S. 2558–2561
- [41] CULLEN, W. G.; YAMAMOTO, M.; BURSON, K. M.; CHEN, J. H.; JANG, C.; LI, L.; FUHRER, M. S.; WILLIAMS, E. D.: High-Fidelity Conformation of Graphene to SiO_2 Topographic Features. In: *Physical Review Letters* 105 (2010), November, Nr. 21, S. 215504

- [42] DRABBLE, J.R.; WOLFE, R.: Anisotropic Galvanomagnetic Effects in Semiconductors. In: *Proceedings of the Physical Society: Section B* 69 (1956), Nr. 11, 1101
- [43] DUFFY, W.; VENNEMAN, J. E.; STRANDBURG, D. L.; RICHARDS, P. M.: Magnetic and thermal studies of antiferromagnetic linear chains in dichlorobis(pyridine)copper(II). In: *Phys. Rev. B* 9 (1974), 2220-2227
- [44] DYCK, J.; HÁJEK, P.; LOŠT'ÁK, P.; UHER, C.: Diluted magnetic semiconductors based on $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.03$). In: *Physical Review B* 65 (2002), März, Nr. 11
- [45] DYCK, J. S.; DRASAR, C.; LOST'AK, P.; UHER, C.: Low-temperature ferromagnetic properties of the diluted magnetic semiconductor $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$. In: *Physical Review B* 71 (2005), März, Nr. 11, S. 115214
- [46] DYCK, J. S.; SVANDA, P.; LOST'AK, P.; HORAK, J.; CHEN, W.; UHER, C.: Magnetic and transport properties of the $\text{V}_2\text{-VI}_3$ diluted magnetic semiconductor $\text{Sb}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), Dezember, Nr. 12, S. 7631–7635
- [47] EL Kholdi, M.; AVEROUS, M.; CHARAR, S.; FAU, C.; BRUN, G.; GHOUMARIBOUANANI, H.; DEPORTES, J.: Magnetic properties of a layered and anisotropic rhombohedral compound: $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Gd}_{2x}\text{Te}_3$. In: *Physical Review B* 49 (1994), Januar, Nr. 3, S. 1711–1715
- [48] GERINGER, V.; LIEBMANN, M.; ECHTERMAYER, T.; RUNTE, S.; SCHMIDT, M.; RUCKAMP, R.; LEMME, M. C.; MORGENSTERN, M.: Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO_2 . In: *Physical Review Letters* 102 (2009), Februar, Nr. 7, S. 076102
- [49] GOLZE, C.: *Tunable High-Field / High-Frequency ESR and High-Field Magnetization on Single-Molecule Clusters*, Technische Universität Dresden, Diss., 2007
- [50] GRATENS, X.; ISBER, S.; CHARAR, S.; FAU, C.; AVEROUS, M.; MISRA, S. K.; GOLACKI, Z.; FERHAT, M.; TEDENAC, J. C.: EPR study of fine and hyperfine interactions of Gd^{3+} in $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Gd}_{2x}\text{Se}_3$ and $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$. In: *Physical Review B* 55 (1997), April, Nr. 13, S. 8075–8078
- [51] HAAZEN, P. P. J.; LALOE, J. B.; NUMMY, T. J.; SWAGTEN, H. J. M.; JARILLO-HERRERO, P.; HEIMAN, D.; MOODERA, J. S.: Ferromagnetism in thin-film Cr-doped

- topological insulator Bi_2Se_3 . In: *Applied Physics Letters* 100 (2012), Februar, Nr. 8, S. 082404
- [52] HAGIWARA, M.; KIMURA, S.; NISHIHAGI, N.; SUZUKI, T.; NOHARA, M.; TAKAGI, H.; KINDO, K.: High Field Magnetism of the Spinel Oxide CoAl_2O_4 . In: *Journal of Low Temperature Physics* 159 (2010), April, Nr. 1-2, S. 11–14
- [53] HAHN, J. R.; KANG, H.: Vacancy and interstitial defects at graphite surfaces: Scanning tunneling microscopic study of the structure, electronic property, and yield for ion-induced defect creation. In: *Physical Review B* 60 (1999), August, Nr. 8, S. 6007–6017
- [54] HANASHIMA, K.; KODAMA, Y.; AKAHOSHI, D.; KANADANI, C.; SAITO, T.: Spin Glass Order by Antisite Disorder in the Highly Frustrated Spinel Oxide CoAl_2O_4 . In: *Journal of the Physical Society of Japan* 82 (2013), Februar, Nr. 2, S. 024702
- [55] HASAN, M. Z.; KANE, C. L.: Colloquium: Topological insulators. In: *Reviews of Modern Physics* 82 (2010), November, Nr. 4, S. 3045–3067
- [56] HASAN, M. Z.; MOORE, J. E.: Three-Dimensional Topological Insulators. In: *Annual Review of Condensed Matter Physics* 2 (2011), S. 55–78
- [57] HENK, J.; FLIEGER, M.; MAZNICHENKO, I. V.; MERTIG, I.; ERNST, A.; EREMEEV, S. V.; CHULKOV, E. V.: Topological Character and Magnetism of the Dirac State in Mn-Doped Bi_2Te_3 . In: *Physical Review Letters* 109 (2012), August, Nr. 7
- [58] HENNESSY, M. J.; McELWEE, C. D.; RICHARDS, P. M.: Effect of Interchain Coupling on Electron-Spin Resonance in Nearly One-Dimensional Systems. In: *Phys. Rev. B* 7 (1973), 930–947
- [59] HOCH, M. J. R.; KUHN, P. L.; YUAN, S.; BESARA, T.; WHALEN, J. B.; SIEGRIST, T.; REYES, A. P.; BROOKS, J. S.; ZHENG, H.; MITCHELL, J. F.: Evidence for an internal-field-induced spin-flop configuration in the extended kagome YBaCo_4O_7 . In: *Physical Review B* 87 (2013), Februar, Nr. 6, S. 064419
- [60] HOLLMANN, N.; HU, Z.; VALLDOR, M.; MAIGNAN, A.; TANAKA, A.; HSIEH, H. H.; LIN, H. J.; CHEN, C. T.; TJENG, L. H.: Electronic and magnetic properties of the kagome systems YBaCo_4O_7 and $\text{YBaCo}_3\text{MO}_7$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Fe}$). In: *Physical Review B* 80 (2009), August, Nr. 8, S. 085111

- [61] HOR, Y. S.; ROUSHAN, P.; BEIDENKOPF, H.; SEO, J.; QU, D.; CHECKELSKY, J. G.; WRAY, L. A.; HSIEH, D.; XIA, Y.; XU, S. Y.; QIAN, D.; HASAN, M. Z.; ONG, N. P.; YAZDANI, A.; CAVA, R. J.: Development of ferromagnetism in the doped topological insulator $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$. In: *Physical Review B* 81 (2010), Mai, Nr. 19
- [62] HUGHES, R. C.; MOROSIN, B.; RICHARDS, P. M.; DUFFY, W.: Electron spin resonance and structure of magnetically inequivalent chains in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$. In: *Physical Review B* 11 (1975), Nr. 5, S. 1795–1803
- [63] HUQ, A.; MITCHELL, J. F.; ZHENG, H.; CHAPON, L. C.; RADAELLI, P. G.; KNIGHT, K. S.; STEPHENS, P. W.: Structural and magnetic properties of the Kagome antiferromagnet $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$. In: *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006), April, Nr. 4, S. 1136–1145
- [64] IAKOVLEVA, M.; VAVILOVA, E.; GRAFE, H. J.; ZIMMERMANN, S.; ALFONSOV, A.; LUETKENS, H.; KLAUSS, H. H.; MALJUK, A.; WURMEHL, S.; BÜCHNER, B.; KATAEV, V.: Ground state and low-energy magnetic dynamics in the frustrated magnet CoAl_2O_4 as revealed by local spin probes. In: *Physical Review B* 91 (2015), April, Nr. 14, S. 144419
- [65] ISBER, S.; CHARAR, S.; MATHET, V.; FAU, C.; AVEROUS, M.: Hyperfine structure of Gd^{3+} in Bi_2Te_3 from EPR. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), Juni, 15578-15580
- [66] JAWORSKI, C. M.; HEREMANS, J. P.: Resonant level formed by tin in Bi_2Te_3 and the enhancement of room-temperature thermoelectric power. In: *Physical Review B* 80 (2009), Dezember, Nr. 23
- [67] JO, N. H.; LEE, K.; KIM, J.; JANG, J.; KIM, J.; JUNG, M. H.: Crossover between two-dimensional surface state and three-dimensional bulk phase in Fe-doped Bi_2Te_3 . In: *Applied Physics Letters* 104 (2014), Juni, Nr. 25, S. 252413
- [68] JOHNSTON, D. C.; KREMER, R. K.; TROYER, M.; WANG, X.; KLÜMPER, A.; BUD'KO, S. L.; PANCHULA, A. F.; CANFIELD, P. C.: Thermodynamics of spin $S = 1/2$ antiferromagnetic uniform and alternating-exchange Heisenberg chains. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), 9558-9606
- [69] JU, L.; XU, T. S.; HU, D.; CUI, H. T.; ZHANG, Y. J.; SHI, C. M.: Transition Metal Substitutions Induce Ferromagnetism in Bi_2Te_3 . In: *Chinese Journal of Chemical Physics* 28 (2015), April, Nr. 2, S. 173–178

- [70] JUST, S.: *Präparation und Charakterisierung von Graphenleerstellen mit Rastertunnelmikroskopie und Elektronenspinresonanz*, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Masterarbeit, 2014
- [71] JUST, S.; ZIMMERMANN, S.; KATAEV, V.; BÜCHNER, B.; PRATZER, M.; MORGENTERN, M.: Preferential antiferromagnetic coupling of vacancies in graphene on SiO₂: Electron spin resonance and scanning tunneling spectroscopy. In: *Physical Review B* 90 (2014), September, Nr. 12, S. 125449
- [72] KALVIUS, G. M.; KRIMMEL, A.; HARTMANN, O.; LITTERST, F. J.; WAPPLING, R.; TSURKAN, V.; LOIDL, A.: Magnetism of frustrated A-site spinels (Mn, Fe, Co)Al₂O₄. In: *Physica B: Condensed Matter* 404 (2009), April, Nr. 5-7, S. 660–662
- [73] KHALYAVIN, D. D.; MANUEL, P.; OULADDIAF, B.; HUQ, A.; ZHENG, H.; MITCHELL, J. F.; CHAPON, L. C.: Spin-ordering and magnetoelastic coupling in the extended kagome system YBaCo₄O₇. In: *Physical Review B* 83 (2011), März, Nr. 9, S. 094412
- [74] KÖHLER, H.: Non-Parabolicity of Highest Valence Band of Bi₂Te₃ from Shubnikov-de Haas Effect. In: *Physica Status Solidi B: Basic Research* 74 (1976), Nr. 2, S. 591
- [75] KORRINGA, J.: Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals. In: *Physica* 16 (1950), Nr. 7-8, S. 601
- [76] KOU, X. F.; JIANG, W. J.; LANG, M. R.; XIU, F. X.; HE, L.; WANG, Y.; WANG, Y.; YU, X. X.; FEDOROV, A. V.; ZHANG, P.; WANG, K. L.: Magnetically doped semiconducting topological insulators. In: *Journal of Applied Physics* 112 (2012), September, Nr. 6, S. 063912
- [77] KRIMMEL, A.; MUTKA, H.; KOZA, M. M.; TSURKAN, V.; LOIDL, A.: Spin excitations in frustrated A-site spinels investigated with inelastic neutron scattering. In: *Physical Review B* 79 (2009), April, Nr. 13, S. 134406
- [78] KRIMMEL, A.; TSURKAN, V.; SHEPTYAKOV, D.; LOIDL, A.: Spin liquid versus spin solid in A-site spinels. In: *Physica B: Condensed Matter* 378-80 (2006), Mai, S. 583–584
- [79] KUBO, R.; TOMITA, K.: A General Theory of Magnetic Resonance Absorption. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 9 (1954), Nr. 6, S. 888–919
- [80] KULBACHINSKII, V. A.; KAMINSKII, A. Y.; KINDO, K.; NARUMI, Y.; SUGA, K.; LOSTAK, P.; SVANDA, P.: Ferromagnetism in new diluted magnetic semiconductor

- $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$. In: *Physica B: Condensed Matter* 311 (2002), Februar, Nr. 3-4, S. 292–297
- [81] KULBACHINSKII, V. A.; KYTIN, V. G.; KUDRYASHOV, A. A.; TARASOV, P. M.: Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and Bi_2Se_3 single crystals with magnetic impurities. In: *Journal of Solid State Chemistry* 193 (2012), September, S. 47
- [82] KULBACHINSKII, V. A.; MIURA, N.; NAKAGAWA, H.; DRASAR, C.; LOSTAK, P.: Influence of Ti doping on galvanomagnetic properties and valence band energy spectrum of $\text{Sb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Te}_3$ single crystals. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1999), Juli, Nr. 27, S. 5273–5282
- [83] LARSON, P.; LAMBRECHT, W. R. L.: Electronic structure and magnetism in Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , and Sb_2Te_3 doped with transition metals (Ti-Zn). In: *Physical Review B* 78 (2008), November, Nr. 19
- [84] LEE, J. S.; RICHARDELLA, A.; RENCH, D. W.; FRALEIGH, R. D.; FLANAGAN, T. C.; BORCHERS, J. A.; TAO, J.; SAMARTH, N.: Ferromagnetism and spin-dependent transport in n-type Mn-doped bismuth telluride thin films. In: *Physical Review B* 89 (2014), Mai, Nr. 17
- [85] LEE, S. H.; BROHOLM, C.; RATCLIFF, W.; GASPAROVIC, G.; HUANG, Q.; KIM, T. H.; CHEONG, S. W.: Emergent excitations in a geometrically frustrated magnet. In: *Nature* 418 (2002), August, Nr. 6900, S. 856–858
- [86] LI, Y.; ZOU, X.; LI, J.; ZHOU, G.: Ferromagnetism and topological surface states of manganese doped Bi_2Te_3 : Insights from density-functional calculations. In: *Journal of Chemical Physics* 140 (2014), März, Nr. 12
- [87] LIPPS, F.: *Electron spins in reduced dimensions: ESR spectroscopy on semiconductor heterostructures and spin chain compounds*, Technische Universität Dresden, Diss., 2011
- [88] LIU, Q.; LIU, C. X.; XU, C. K.; QI, X. L.; ZHANG, S. C.: Magnetic Impurities on the Surface of a Topological Insulator. In: *Physical Review Letters* 102 (2009), April, Nr. 15, S. 156603
- [89] MACDOUGALL, G. J.; GOUT, D.; ZARESTKY, J. L.; EHLERS, G.; PODLESNYAK, A.; MCGUIRE, M. A.; MANDRUS, D.; NAGLER, S. E.: Kinetically inhibited order in a diamond-lattice antiferromagnet. In: *PNAS* 108 (2011), September, Nr. 38, S. 15693–15698

- [90] MALJUK, A.; TSURKAN, V.; ZESTREA, V.; ZAHARKO, O.; CERVELLINO, A.; LOIDL, A.; ARGYRIOU, D. N.: Floating-zone growth of large high-quality CoAl_2O_4 single crystals. In: *Journal of Crystal Growth* 311 (2009), August, Nr. 16, S. 3997–4000
- [91] MANI, R. G.; HANKINSON, J.; BERGER, C.; HEER, W. A.: Observation of resistively detected hole spin resonance and zero-field pseudo-spin splitting in epitaxial graphene. In: *Nature Communications* 3 (2012), August, S. 996
- [92] MANUEL, P.; CHAPON, L. C.; RADAELLI, P. G.; ZHENG, H.; MITCHELL, J. F.: Magnetic Correlations in the Extended Kagome YBaCo_4O_7 Probed by Single-Crystal Neutron Scattering. In: *Physical Review Letters* 103 (2009), Juli, Nr. 3, S. 037202
- [93] MATSUKURA, F.; OHNO, H.; SHEN, A.; SUGAWARA, Y.: Transport properties and origin of ferromagnetism in $(\text{Ga,Mn})\text{As}$. In: *Physical Review B* 57 (1998), Januar, Nr. 4, S. R2037–R2040
- [94] MCGREGOR, K. T.; SOOS, Z. G.: Anisotropic exchange in linear chain complexes of copper(II). In: *The Journal of Chemical Physics* 64 (1976), 2506–2517
- [95] MERMIN, N. D.; WAGNER, H.: Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-dimensional Isotropic Heisenberg Models. In: *Physical Review Letters* 17 (1966), Nr. 22, S. 1133–1136
- [96] MORGENSTERN, M.: Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of graphene on insulating substrates. In: *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics* 248 (2011), November, Nr. 11, S. 2423–2434
- [97] MOROSIN, B.: Structure refinements on dichloro- and dibromobis(pyridine)copper(II). In: *Acta Cryst* B31 (1975), S. 632
- [98] NAIR, R. R.; SEPIONI, M.; TSAI, I. L.; LEHTINEN, O.; KEINONEN, J.; KRASHENINNIKOV, A. V.; THOMSON, T.; GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V.: Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects. In: *Nature Physics* 8 (2012), März, Nr. 3, S. 199–202
- [99] NAIR, R. R.; TSAI, I. L.; SEPIONI, M.; LEHTINEN, O.; KEINONEN, J.; KRASHENINNIKOV, A. V.; NETO, A. H. C.; KATSNELSON, M. I.; GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V.: Dual origin of defect magnetism in graphene and its reversible switching by molecular doping. In: *Nature Communications* 4 (2013), Juni, S. 2010

- [100] NEY, A.; PAPA KONSTANTINO U, P.; KUMAR, A.; SHANG, N. G.; PENG, N. H.: Irradiation enhanced paramagnetism on graphene nanoflakes. In: *Applied Physics Letters* 99 (2011), September, Nr. 10, S. 102504
- [101] NIU, C.; DAI, Y.; GUO, M.; WEI, W.; MA, Y.; HUANG, B.: Mn induced ferromagnetism and modulated topological surface states in Bi_2Te_3 . In: *Applied Physics Letters* 98 (2011), Juni, Nr. 25
- [102] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A.: Electric field effect in atomically thin carbon films. In: *Science* 306 (2004), Oktober, Nr. 5696, S. 666–669
- [103] OKUDA, K.; KADOWAKI, K.: Antiferromagnetic Resonance in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ below 1 K. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 46 (1979), Nr. 1, S. 45–52
- [104] PAL, S.; PAL, A.K.: Single crystal EPR studies on mixed systems of copper dipyr idine dibromide and copper dipyr idine dichloride. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57 (1996), Nr. 12, 1817-1820
- [105] PAL, S.; SAMANTA(SIKDAR), R.; PAL, A.K.: EPR studies of one-dimensional paramagnets copper dipyr idine dibromide and copper dipyr idine dichloride. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 55 (1994), 1315-1321
- [106] PEREIRA, V. M.; GUINEA, F.; SANTOS, J. M. B. L.; PERES, N. M. R.; CASTRO NETO, A. H.: Disorder induced localized states in graphene. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), Januar, Nr. 3, S. 036801
- [107] PEREIRA, V. M.; SANTOS, J. M. B. L.; CASTRO NETO, A. H.: Modeling disorder in graphene. In: *Physical Review B* 77 (2008), März, Nr. 11, S. 115109
- [108] POOLE, Charles P.: *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1996
- [109] POVAROV, K.; ZHELUDEV, A.: Unveröffentlichte Resultate.
- [110] QI, X. L.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S. C.: Topological field theory of time-reversal invariant insulators. In: *Physical Review B* 78 (2008), November, Nr. 19, S. 195424
- [111] QI, X. L.; LI, R. D.; ZANG, J. D.; ZHANG, S. C.: Inducing a Magnetic Monopole with Topological Surface States. In: *Science* 323 (2009), Februar, Nr. 5918, S. 1184–1187

- [112] QI, X. L.; ZHANG, S. C.: Topological insulators and superconductors. In: *Reviews of Modern Physics* 83 (2011), Oktober, Nr. 4
- [113] RAO, S. S.; JAMMALAMADAKA, S. N.; STESMANS, A.; MOSHCHALKOV, V. V.; TOL, J. van; KOSYNKIN, D. V.; HIGGINBOTHARN-DUQUE, A.; TOUR, J. M.: Ferromagnetism in Graphene Nanoribbons: Split versus Oxidative Unzipped Ribbons. In: *Nano Letters* 12 (2012), März, Nr. 3, S. 1210–1217
- [114] RAO, S. S.; STESMANS, A.; VAN TOL, J.; KOSYNKIN, D. V.; HIGGINBOTHAM-DUQUE, A.; LU, W.; SINITSKII, A.; TOUR, J. M.: Spin Dynamics and Relaxation in Graphene Nanoribbons: Electron Spin Resonance Probing. In: *ACS Nano* 6 (2012), September, Nr. 9, S. 7615–7623
- [115] RISCHAU, C. W.; LERIDON, B.; FAUQUE, B.; METAYER, V.; VAN DER BEEK, C. J.: Doping of Bi_2Te_3 using electron irradiation. In: *Physical Review B* 88 (2013), November, Nr. 20, S. 205207
- [116] ROY, B.; PANDEY, A.; ZHANG, Q.; HEITMANN, T. W.; VAKNIN, D.; JOHNSTON, D. C.; FURUKAWA, Y.: Experimental evidence of a collinear antiferromagnetic ordering in the frustrated CoAl_2O_4 spinel. In: *Physical Review B* 88 (2013), November, Nr. 17, S. 174415
- [117] RUZICKA, J.; CAHA, O.; HOLY, V.; STEINER, H.; VOLOBUIEV, V.; NEY, A.; BAUER, G.; DUCHON, T.; VELTRUSKA, K.; KHALAKHAN, I.; MATOLIN, V.; SCHWIER, E. F.; IWASAWA, H.; SHIMADA, K.; SPRINGHOLZ, G.: Structural and electronic properties of manganese-doped Bi_2Te_3 epitaxial layers. In: *New Journal of Physics* 17 (2015), Januar, S. 013028
- [118] SAVARY, L.; GULL, E.; TREBST, S.; ALICEA, J.; BERGMAN, D.; BALENTS, L.: Impurity effects in highly frustrated diamond-lattice antiferromagnets. In: *Physical Review B* 84 (2011), August, Nr. 6, S. 064438
- [119] SCHAUFUSS, U.: *Hochfeld/Hochfrequenz-Elektronenspin-Resonanz an Übergangsmetallverbindungen mit starken elektronischen Korrelationen*, Technische Universität Dresden, Diss., 2009
- [120] SCHWEIKA, W.; VALLDOR, M.; LEMMENS, P.: Approaching the ground state of the kagome antiferromagnet. In: *Physical Review Letters* 98 (2007), Februar, Nr. 6, S. 067201

- [121] SILVA, R. S.; MIKHAIL, H. D.; PAVANI, R.; CANO, N. F.; SILVA, A. C. A.; DANTAS, N. O.: Synthesis of diluted magnetic semiconductor $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ nanocrystals in a host glass matrix. In: *Journal of Alloys and Compounds* 648 (2015), November, S. 778–782
- [122] SLICHTER, C.P.: *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, New York, 1989
- [123] SODA, M.; YASUI, Y.; MOYOSHI, T.; SATO, M.; IGAWA, N.; KAKURAI, K.: Magnetic structure of YBaCo_4O_7 with kagome and triangular lattices. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 75 (2006), Mai, Nr. 5, S. 054707
- [124] STORY, T.; SWÜSTE, C. H. W.; SWAGTEN, H. J. M.; VAN KEMPEN, R. J. T.; DE JONGE, W. J. M.: Electronparamagneticresonance study of sd exchange in PbSnMnTe . In: *Journal of Applied Physics* 69 (1991), April, Nr. 8, S. 6037–6039
- [125] SUGAMA, Y.; HAYASHI, T.; NAKAGAWA, H.; MIURA, N.; KULBACHNSKII, V. A.: Magnetoresistance and Shubnikov-de Haas effect in magnetic ion-doped Bi_2Se_3 . In: *Physica B* 298 (2001), April, Nr. 1-4, S. 531–535
- [126] SUZUKI, T.; NAGAI, H.; NOHARA, M.; TAKAGI, H.: Melting of antiferromagnetic ordering in spinel oxide CoAl_2O_4 . In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007), April, Nr. 14, S. 145265
- [127] THEDE, M.; XIAO, F.; BAINES, Ch.; LANDEE, C.; MORENZONI, E.; ZHELUDEV, A.: Ordering in weakly coupled random singlet spin chains. In: *Phys. Rev. B* 86 (2012), 180407
- [128] TRISTAN, N.; HEMBERGER, J.; KRIMMEL, A.; VON NIDDA, H. A. K.; TSURKAN, V.; LOIDL, A.: Geometric frustration in the cubic spinels MAl_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}$, Fe , and Mn). In: *Physical Review B* 72 (2005), November, Nr. 17, S. 174404
- [129] TRISTAN, N.; ZESTREA, V.; BEHR, G.; KLINGELER, R.; BÜCHNER, B.; VON NIDDA, H. A. K.; LOIDL, A.; TSURKAN, V.: Spin frustration and magnetic exchange in cobalt aluminum oxide spinels. In: *Physical Review B* 77 (2008), März, Nr. 9, S. 094412
- [130] TSE, W. K.; MACDONALD, A. H.: Giant Magneto-Optical Kerr Effect and Universal Faraday Effect in Thin-Film Topological Insulators. In: *Physical Review Letters* 105 (2010), Juli, Nr. 5, S. 057401
- [131] TUROV, E.A.; TYBULEWICZ, A. (Hrsg.); CHOMET, S. (Hrsg.): *Physical Properties of Magnetically Ordered Crystals*. Academic Press, New York, 1965

- [132] UEDA, H.; KATORI, H. A.; MITAMURA, H.; GOTO, T.; TAKAGI, H.: Magnetic-field induced transition to the $1/2$ magnetization plateau state in the geometrically frustrated magnet CdCr_2O_4 . In: *Physical Review Letters* 94 (2005), Februar, Nr. 4, S. 047202
- [133] UGEDA, M. M.; BRIHUEGA, I.; GUINEA, F.; GOMEZ-RODRIGUEZ, J. M.: Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism. In: *Physical Review Letters* 104 (2010), März, Nr. 9, S. 096804
- [134] UGEDA, M. M.; BRIHUEGA, I.; HIEBEL, F.; MALLET, P.; VEUILLEN, J. Y.; GOMEZ-RODRIGUEZ, J. M.; YNDURAIN, F.: Electronic and structural characterization of divacancies in irradiated graphene. In: *Physical Review B* 85 (2012), März, Nr. 12, S. 121402
- [135] ULYBYSHEV, M. V.; KATSNELSON, M. I.: Magnetism and Interaction-Induced Gap Opening in Graphene with Vacancies or Hydrogen Adatoms: Quantum Monte Carlo Study. In: *Physical Review Letters* 114 (2015), Juni, Nr. 24, S. 246801
- [136] VALLDOR, M.: Disordered magnetism in the homologue series $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ ($x=0, 1, 2, 3$). In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004), Dezember, Nr. 50, S. 9209–9225
- [137] VALLDOR, M.: Syntheses and structures of compounds with YBaCo_4O_7 -type structure. In: *Solid State Sciences* 6 (2004), März, Nr. 3, S. 251–266
- [138] VALLDOR, M.; ANDERSSON, M.: The structure of the new compound YBaCo_4O_7 with a magnetic feature. In: *Solid State Sciences* 4 (2002), Juli, Nr. 7, S. 923–931
- [139] VALLDOR, M.; HERMANN, R. P.; WUTTKE, J.; ZAMPONI, M.; SCHWEIKA, W.: Spin correlations in the extended kagome system $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$. In: *Physical Review B* 84 (2011), Dezember, Nr. 22, S. 224426
- [140] VALLDOR, M.; HOLLMANN, N.; HEMBERGER, J.; MYDOSH, J. A.: Structure and properties of the kagome compound $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$. In: *Physical Review B* 78 (2008), Juli, Nr. 2, S. 024408
- [141] VAN VLECK, J. H.: The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines In Crystals. In: *Physical Review* 74 (1948), Nr. 9, S. 1168–1183
- [142] VERGNIORY, M. G.; OTROKOV, M. M.; THONIG, D.; HOFFMANN, M.; MAZNICHENKO, I. V.; GEILHUF, M.; ZUBIZARRETA, X.; OSTANIN, S.; MARMODORO, A.; HENK,

- J.; HERGERT, W.; MERTIG, I.; CHULKOV, E. V.; ERNST, A.: Exchange interaction and its tuning in magnetic binary chalcogenides. In: *Physical Review B* 89 (2014), April, Nr. 16
- [143] VOBORNIK, I.; MANJU, U.; FUJII, J.; BORGATTI, F.; TORELLI, P.; KRIZMANCIC, D.; HOR, Y. S.; CAVA, R. J.; PANACCIONE, G.: Magnetic Proximity Effect as a Pathway to Spintronic Applications of Topological Insulators. In: *Nano Letters* 11 (2011), Oktober, Nr. 10
- [144] VOBORNIK, I.; PANACCIONE, G.; FUJII, J.; ZHU, Z. H.; OFFI, F.; SALLES, B. R.; BORGATTI, F.; TORELLI, P.; RUEFF, J. P.; CEOLIN, D.; ARTIOLI, A.; UNNIKRISSHNAN, M.; LEVY, G.; MARANGOLO, M.; EDDRIEF, M.; KRIZMANCIC, D.; JI, H. W.; DAMASCELLI, A.; VAN DER LAAN, G.; EGDELL, R. G.; CAVA, R. J.: Observation of Distinct Bulk and Surface Chemical Environments in a Topological Insulator under Magnetic Doping. In: *Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014), Juni, Nr. 23, S. 12333–12339
- [145] VON BARDELEBEN, H. J.; CANTIN, J. L.; ZHANG, D. M.; RICHARDELLA, A.; RENCH, D. W.; SAMARTH, N.; BORCHERS, J. A.: Ferromagnetism in $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Mn}$ epitaxial layers. In: *Physical Review B* 88 (2013), August, Nr. 7
- [146] WANG, Y.; HUANG, Y.; SONG, Y.; ZHANG, X. Y.; MA, Y. F.; LIANG, J. J.; CHEN, Y. S.: Room-Temperature Ferromagnetism of Graphene. In: *Nano Letters* 9 (2009), Januar, Nr. 1, S. 220–224
- [147] WEBER, R.T.; JIANG, J.J.; BARR, D.P.: *EMX User's Manual*. Bruker Instrument, Inc., 1998
- [148] WEIL, J.A.; BOLTON, J.R.: *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2007
- [149] YAMADA, T.; AJIRO, Y.; MATSUKAWA, S.; HASEDA, T.: ESR Study of Interchain Interaction in a Nearly One-dimensional Magnet, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$. In: *Physics Letters A* 51 (1975), Nr. 6, S. 330–332
- [150] YAMASHITA, Y.; UEDA, K.: Spin-driven Jahn-Teller distortion in a pyrochlore system. In: *Physical Review Letters* 85 (2000), Dezember, Nr. 23, S. 4960–4963
- [151] YAZYEV, O. V.: Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. In: *Reports On Progress In Physics* 73 (2010), Mai, Nr. 5, S. 056501

- [152] YAZYEV, O. V.; HELM, L.: Defect-induced magnetism in graphene. In: *Physical Review B* 75 (2007), März, Nr. 12, S. 125408
- [153] YU, R.; ZHANG, W.; ZHANG, H. J.; ZHANG, S. C.; DAI, X.; FANG, Z.: Quantized Anomalous Hall Effect in Magnetic Topological Insulators. In: *Science* 329 (2010), Juli, Nr. 5987, S. 61–64
- [154] ZAHARKO, O.; CERVELLINO, A.; TSURKAN, V.; CHRISTENSEN, N. B.; LOIDL, A.: Evolution of magnetic states in frustrated diamond lattice antiferromagnetic $\text{Co}(\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{O}_4$ spinels. In: *Physical Review B* 81 (2010), Februar, Nr. 6, S. 064416
- [155] ZAHARKO, O.; CHRISTENSEN, N. B.; CERVELLINO, A.; TSURKAN, V.; MALJUK, A.; STUHR, U.; NIEDERMAYER, C.; YOKAICHIYA, F.; ARGYRIOU, D. N.; BOEHM, M.; LOIDL, A.: Spin liquid in a single crystal of the frustrated diamond lattice antiferromagnet CoAl_2O_4 . In: *Physical Review B* 84 (2011), September, Nr. 9, S. 094403
- [156] ZAHARKO, O.; TOTH, S.; SENDETSKYI, O.; CERVELLINO, A.; WOLTER-GIRAUD, A.; DEY, T.; MALJUK, A.; TSURKAN, V.: Unconventional magnetic order in the frustrated diamond-lattice antiferromagnet CoAl_2O_4 studied by neutron diffraction and classical Monte Carlo simulation. In: *Physical Review B* 90 (2014), Oktober, Nr. 13, S. 134416
- [157] ZEISNER, J.: *ESR-Spektroskopie an magnetisch frustrierten und quasieindimensionalen Übergangsmetallverbindungen*, Technische Universität Dresden, Masterarbeit, 2016
- [158] ZHANG, D. M.; RICHARDELLA, A.; RENCH, D. W.; XU, S. Y.; KANDALA, A.; FLANNAGAN, T. C.; BEIDENKOPF, H.; YEATS, A. L.; BUCKLEY, B. B.; KLIMOV, P. V.; AWSCHALOM, D. D.; YAZDANI, A.; SCHIFFER, P.; HASAN, M. Z.; SAMARTH, N.: Interplay between ferromagnetism, surface states, and quantum corrections in a magnetically doped topological insulator. In: *Physical Review B* 86 (2012), November, Nr. 20, S. 205127
- [159] ZHANG, J. M.; MING, W. M.; HUANG, Z. G.; LIU, G. B.; KOU, X. F.; FAN, Y. B.; WANG, K. L.; YAO, Y. G.: Stability, electronic, and magnetic properties of the magnetically doped topological insulators Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , and Sb_2Te_3 . In: *Physical Review B* 88 (2013), Dezember, Nr. 23, S. 235131

- [160] ZHANG, J. S.; CHANG, C. Z.; TANG, P. Z.; ZHANG, Z. C.; FENG, X.; LI, K.; WANG, L. L.; CHEN, X.; LIU, C. X.; DUAN, W. H.; HE, K.; XUE, Q. K.; MA, X. C.; WANG, Y. Y.: Topology-Driven Magnetic Quantum Phase Transition in Topological Insulators. In: *Science* 339 (2013), März, Nr. 6127, S. 1582–1586
- [161] ZHOU, Z. H.; CHIEN, Y. J.; UHER, C.: Thin-film ferromagnetic semiconductors based on $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$ with T_C of 177 K. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), September, Nr. 11, S. 112503
- [162] ZHOU, Z. H.; CHIEN, Y. J.; UHER, C.: Thin film dilute ferromagnetic semiconductors $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ with a Curie temperature up to 190 K. In: *Physical Review B* 74 (2006), Dezember, Nr. 22, S. 224418
- [163] ZIEGLER, J.F.: Software: *Particle Interaction with Matter*

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einer Reihe von Personen für die Unterstützung bei der Erstellung meiner Doktorarbeit bedanken.

Mein Dank gilt meinen Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Bernd Büchner, der mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Doktorarbeit am IFW Dresden unter hervorragenden Bedingungen anzufertigen. Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei dem zweiten Gutachter meiner Dissertation, Herrn Prof. Dr. Rüdiger Klingeler.

Besonders danke ich Dr. Vladislav Kataev dem Leiter der ESR-Gruppe am IFW Dresden für die Betreuung meiner Doktorarbeit. Durch den regen und stetigen Austausch hat er maßgeblich zum Gelingen beigetragen und mich stets durch fachlich kompetente Hinweise und Anregungen unterstützt. Auch bedanke ich mich für die schnellen Korrekturen der Dissertation.

Allen Kollegen aus der ESR-Arbeitsgruppe möchte ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft meinen Dank aussprechen. Ich bedanke mich insbesondere bei Dr. Alexey Alfonsov für die Hilfe bei den kleinen und großen Problemen im Laboralltag und die gemeinsamen Arbeiten an CoAl_2O_4 . Julian Zeisner danke ich für die gute Zusammenarbeit im Bereich der eindimensionalen Spinketten und der Swedenborgite. Für ihre Unterstützung möchte ich mich ebenfalls bei Dr. Andreas Petr und Stephan Fuchs bedanken. Des Weiteren möchte ich mich bei vielen Kollegen innerhalb und außerhalb des IFW Dresden für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Im Speziellen danke ich Dr. Michael Brockmann für die anregenden Diskussionen und den theoretischen Beitrag zu den Arbeiten an quasieindimensionalen Spinketten. Dr. Matthias Thede danke ich für die Bereitstellung der $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ -Proben. Außerdem möchte ich mich bei Christian Blum für die Messungen mit der Laue-Kamera bedanken.

Prof. Dr. Markus Morgenstern und Sven Just von der RWTH Aachen danke ich für die erfolgreiche Kooperation zu Graphen mit induzierten Fehlstellen. Bei Sven Just bedanke ich mich speziell für die Probenpräparation und die bereitgestellten STM-Studien.

Für die gemeinsam durchgeführten Transport-Messungen an $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ danke ich Dr. Frank Steckel. Für interessante und anregende Diskussionen zum Thema topologische Isolatoren bedanke ich mich außerdem bei Dr. Giacomo Prando, Dr. Romain Giraud und Dr. Joseph Dufouleur.

Herrn Dr. Andrey Malyuk danke ich für die Herstellung der CoAl_2O_4 -Proben und Margarita Iakovleva möchte ich für die NMR-Untersuchungen an den frustrierten Materialien danken.

Für interessante Diskussionen und die Nutzung von verschiedenen Apparaturen und Laboren möchte ich mich außerdem bei Dr. Anja Wolter-Giraud, Dr. Christian Heß und Dr. Sabine Wurmehl bedanken. Bei Kristina Leger, Sebastian Gaß und Falk Sander bedanke ich mich für die Hilfe in verschiedenen technischen Aspekten.

Mein Dank gilt außerdem Stefanie Jürs und Christin Rengers für die sprachliche Korrektur meiner Dissertation.

Danke sagen möchte ich meiner Familie und all meinen Freunden, die mir stets den nötigen Rückhalt gegeben haben, um meine Doktorarbeit zu vollenden. Lieben Dank an meine Partnerin Christin, die immer für mich da ist.

Danke.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Dissertation wurde unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. Bernd Büchner am Institut für Festkörperforschung (IFF) des Instituts für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden e.V. (IFW Dresden) angefertigt. Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technische Universität Dresden vom 23.02.2011 an.

Stephan Zimmermann

Dresden, 28. Juni 2016